

# **Elektrochemische Oxidation sprengstoffspezifischer Nitroaromaten**

Von der Gemeinsamen Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina  
zu Braunschweig  
zur Erlangung des Grades eines  
Doktors der Naturwissenschaften  
(Dr. rer. nat.)

genehmigte

**D i s s e r t a t i o n**

von Arne Renwrantz

aus Osloß

1. Referent: Prof. Dr. R. Bertram
2. Referent: Prof. Dr. K. D. Becker

eingereicht am: 02. April 2002

mündliche Prüfung (Disputation) am: 15. November 2002  
2002

Teilergebnisse aus dieser Arbeit wurden mit Genehmigung der Gemeinsamen Naturwissenschaftlichen Fakultät, vertreten durch den Betreuer der Arbeit, Herrn Prof. Dr. R. Bertram, in folgenden Beiträgen vorab veröffentlicht:

## **Publikationen**

R. Dillert, U. Siebers, A. Renwrandt, D. Bahnemann, Oxidation von Nitro- und Aminoaromaten mit Wasserstoffperoxid, in: *Verbundvorhaben Biologische Sanierung von Rüstungsaltlasten*, 3. Statusseminar 26. und 27. Februar 1997 in Berlin. Umweltbundesamt, Projektträger Abfallwirtschaft und Altlastensanierung (Hrsg.), Berlin **1998**, G1 – G35

R. Dillert, J. Huppatz, A. Renwrandt, U. Siebers, D. Bahnemann, Light-Induced Degradation of Nitroaromatic Compounds in Aqueous Systems: Comparison Between Titanium Dioxide Photocatalysis and Photo-Fenton Reactions, *J. Adv. Oxid. Technol.* **1999**, Vol. 4, No. 1, 85 – 90

## **Tagungsbeiträge**

D. Bahnemann, I. Fornefett, A. Renwrandt, U. Siebers, R. Dillert, Photocatalytic treatment of TNT-polluted water: Mechanism and comparison with other AOTs, Vortrag von D. Bahnemann: „*World Environmental Compress*“, London, Ontario, Canada, September 17 – 22, **1995** (Zusammenfassung in Abstracts, H. Al-Ekabi (Hrsg.))

R. Dillert, J. Huppatz, A. Renwrandt, U. Siebers, D. Bahnemann, Light-Induced Degradation of Nitroaromatic Compounds in Aqueous Systems: Comparison Between Titanium Dioxide Photocatalysis and Photo-Fenton Reactions, Poster: „*3rd Int. Conf. on TiO<sub>2</sub>-photocatalytic purification and treatment of water and air*“, Orlando, Florida, USA, September 23 – 26, **1997**

Meinen Eltern

# INHALTSVERZEICHNIS

## Publikationsliste

## Vorwort

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1	Sickerwasserinhaltsstoffe ehemaliger Sprengstofffabriken . . . . .	1
1.2	Behandlungsverfahren von Sickerwässern . . . . .	2
1.3	Ziel der Arbeit . . . . .	11
<b>2</b>	<b>Grundlagen des Photo-FENTON-Verfahrens</b>	<b>12</b>
2.1	Hydrolyse von anorganischen Eisen(III)-Salzen . . . . .	13
2.2	Photolyse von Eisen(III)-hydroxo-Komplexen . . . . .	14
2.3	FENTON-Reaktion . . . . .	17
2.4	Einfluss von organischen Komplexbildnern . . . . .	20
2.4.1	Eisen(III)-oxalat-Komplexe . . . . .	21
2.4.2	Photolyse von Eisen(III)-oxalat-Komplexen . . . . .	22
2.4.3	Eisen(III)-gluconat-Komplexe . . . . .	25
2.4.4	Photolyse von Eisen(III)-gluconat-Komplexen . . . . .	26
2.5	Photolyse von Wasserstoffperoxid . . . . .	27
2.6	Photolysereaktionen nitroaromatischer Verbindungen . . . . .	30
2.7	Oxidation von Nitroaromaten durch Hydroxyl-Radikale . . . . .	36
2.8	Trioxalatoferrat(III)-Aktinometrie . . . . .	43

<b>3</b>	<b>Experimenteller Teil</b>	<b>45</b>
3.1	Herkunft und Reinheit der verwendeten Substanzen . . . . .	45
3.2	Herstellung der Reaktionslösungen . . . . .	46
3.3	UV-A-Photoreaktor . . . . .	47
3.4	Analytik . . . . .	49
	3.4.1 UV/VIS-Absorptionsspektroskopie . . . . .	49
	3.4.2 HPLC . . . . .	50
	3.4.3 Trioxalatoferrat(III)-Aktinometrie . . . . .	51
<b>4</b>	<b>Ergebnisse</b>	<b>53</b>
4.1	Photolyse von Eisen(III)-Komplexen . . . . .	54
	4.1.1 Photolyse von Eisen(III)-hydroxo-Komplexen . . . . .	54
	4.1.2 Photolyse von Eisen(III)-oxalat-Komplexen . . . . .	56
	4.1.3 Photolyse von Eisen(III)-gluconat-Komplexen . . . . .	58
4.2	FENTON-Reaktion . . . . .	61
	4.2.1 FENTON-Reaktion mit Eisen(III)-sulfat . . . . .	61
	4.2.2 FENTON-Reaktion mit Eisen(III)-oxalat-Komplexen . . . . .	63
	4.2.3 FENTON-Reaktion mit Eisen(III)-gluconat-Komplexen . . . . .	66
4.3	Photolyse von Wasserstoffperoxid . . . . .	69
4.4	Photolyse von Nitroaromaten . . . . .	71
4.5	Photo-FENTON-System . . . . .	72
	4.5.1 Photo-FENTON-Reaktion mit Eisen(III)-hydroxo-Komplexen . . . . .	72
	4.5.2 Photo-FENTON-Reaktion mit Eisen(III)-oxalat-Komplexen . . . . .	74
	4.5.3 Photo-FENTON-Reaktion mit Eisen(III)-gluconat-Komplexen . . . . .	77

<b>5</b>	<b>Diskussion</b>	<b>81</b>
5.1	Photolyse von Eisen(III)-Komplexen . . . . .	83
5.1.1	Photolyse von Eisen(III)-hydroxo-Komplexen . . . . .	83
5.1.2	Photolyse von Eisen(III)-oxalat-Komplexen . . . . .	84
5.1.3	Photolyse von Eisen(III)-gluconat-Komplexen . . . . .	88
5.2	FENTON-Reaktion . . . . .	91
5.2.1	FENTON-Reaktion mit Eisen(III)-hydroxo-Komplexen . . . . .	91
5.2.2	FENTON-Reaktion mit Eisen(III)-oxalat-Komplexen . . . . .	92
5.2.3	FENTON-Reaktion mit Eisen(III)-gluconat-Komplexen . . . . .	95
5.3	Photolyse von Wasserstoffperoxid . . . . .	97
5.4	Photolyse von Nitroaromaten . . . . .	98
5.5	Photo-FENTON-System . . . . .	100
5.5.1	Photo-FENTON-Reaktion mit Eisen(III)-hydroxo-Komplexen . . . . .	100
5.5.2	Photo-FENTON-Reaktion mit Eisen(III)-oxalat-Komplexen . . . . .	101
5.5.3	Photo-FENTON-Reaktion mit Eisen(III)-gluconat-Komplexen . . . . .	103
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>104</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>105</b>

## VORWORT

Die vorliegende Arbeit wurde u.a. von der Industrieverwaltungsgesellschaft AG/Bonn, dem Bundesministerium für Bildung, Wissenschaft, Forschung und Technologie (BMBF) und dem Land Niedersachsen gefördert und am Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Technischen Universität Braunschweig unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. Rolf Bertram angefertigt. Ihm gilt mein Dank für die Aufnahme in seine Arbeitsgruppe. Dr. Ralf Dillert danke ich für die Hilfe bei den alltäglichen Problemen.

Ursprünglich wurde das Projekt von Ulrike Siebers bearbeitet. Von ihrer Erfahrung habe ich sehr profitiert. Bis heute haben wir noch guten Kontakt. Ferner gilt mein Dank allen Mitgliedern der Arbeitsgruppe für die gute Zusammenarbeit. Auch der Einsatz von Jörg Huppertz im Rahmen seiner Diplomarbeit hat zu den Ergebnissen dieser Arbeit beigetragen.

Im Rahmen dieses Projektes wurden häufig Mechanik-, Elektro- und Fotoarbeiten benötigt. In diesem Zusammenhang möchte ich Herrn Ahrens, Herrn Himstedt, Herrn Hilpert, Herrn Röthing, Herrn Sladeczek und Frau Talk herzlich für die hervorragende Zusammenarbeit danken.

Ich danke allen Freunden für ihre Unterstützung, insbesondere aber Gunnar, Ingmar und Stephan, die trotz der langanhaltenden Ruhephase noch an mich geglaubt und mich zur Abgabe der Arbeit gedrängt haben.

Anke hat mir über viele Jahre moralische Unterstützung geboten und wesentlich dazu beigetragen, dass diese Arbeit fertiggestellt wurde.

Meinen Eltern gilt besonderer Dank für die finanzielle Unterstützung während des gesamten Studiums. Eine Zeit, an die ich mich immer gerne zurückerinnern werde.



# 1 EINLEITUNG

Die Auswirkungen der Altlasten ehemaliger Sprengstofffabriken auf das Grund- und Oberflächenwasser stellen ein großes Gefährdungspotential für die Trinkwasserversorgung dar [1-5]. Die Rückstände aus der Sprengstoffproduktion enthalten Nitroaromaten. Diese werden in bedeutenden Mengen freigesetzt und belasten Wasser und Boden [2].

Im ehemaligen Deutschen Reich wurde die Anzahl der Produktionsstätten zur Herstellung von Sprengstoffen während der Zeit des Nationalsozialismus stark erhöht [3]. Dabei steigerte die deutsche Rüstungsindustrie in der Zeit von 1936 bis gegen Ende des Zweiten Weltkrieges 1945 ihre Jahresproduktion von 25000 t auf etwa 380000 t militärischen Sprengstoff [3]. 2,4,6-Trinitrotoluol und Dinitrobenzol hatten die größten Anteile an der Gesamtproduktion. Für die 2,4,6-Trinitrotoluol-Produktion gab es im Gebiet des ehemaligen Deutschen Reiches eine Kapazität von 55000 t/a [6]. Die größten der damaligen Sprengstoffwerke waren Stadtallendorf bei Marburg, Hessisch-Lichtenau bei Kassel, Krümmel-Geesthacht, Elsnig in Sachsen und das Werk Tanne in Clausthal-Zellerfeld [3]. Auf jedem Gelände ehemaliger Standorte der Sprengstoffproduktion ist mit 2,4,6-Trinitrotoluol-Rückständen zu rechnen. Analog gilt dies für frühere Munitionsabfüllbetriebe und Munitionslager.

## 1.1 SICKERWASSERINHALTSSTOFFE EHEMALIGER SPRENGSTOFFFABRIKEN

In Deutschland sind mehrere ehemalige Produktionsstätten bekannt, an denen das Grund- und Oberflächenwasser durch 2,4,6-Trinitrotoluol, dessen Vorprodukte, die bei den Synthesen anfallenden Nebenprodukte und ihre Metabolite belastet ist [1, 7-19]. Bei Untersuchungen der Standortwässer wurden Mononitrotoluole [8, 9, 11, 12, 16, 18, 20], Dinitrotoluole [8, 9, 11, 12, 16, 18, 20, 21], 2,4,6-Trinitrotoluol [8, 9, 11, 12, 16-19, 21], Nitroaminokresole [1], aromatische Amine [10, 11, 19], Nitrophenole [9], Nitrotoluidine [1], Aminonitrostilbene [1] und aromatische Sulfonsäuren [1, 15] nachgewiesen. Als Nitrobenzole konnten 1,3,5-Trinitrobenzol [19, 21], Dinitrobenzole [9, 17-19, 21] und Mononitrobenzol [21] identifiziert werden. Grundsätzlich können sämtliche Isomere der verschiedenen Substanzgruppen auftreten.

Die meisten Nitroaromaten zeigen nach inhalativer, oraler oder dermaler Aufnahme eine toxische Wirkung [22-25, 27]. Untersuchungen an Versuchstieren haben ergeben, dass einige Vor- und Nebenprodukte des 2,4,6-Trinitrotoluols, sowie deren mikrobiellen Umwandlungs-

produkte eindeutig karzinogen wirken [22-25, 27]. Bei 2,4,6-Trinitrotoluol, 2,4- und 2,6-Dinitrotoluol wurde ein erbgutveränderndes und krebserregendes Verhalten nachgewiesen [4]. Vor allem die als Metaboliten der polynitrierten Aromaten identifizierten Diaminoverbindungen zeigen ein hohes mutagenes und krebserregendes Potential [22-25, 27]. Andere dieser Substanzen stehen zumindest im Verdacht, karzinogen zu sein. Aufgrund ihrer toxikologischen Bewertung wurden viele dieser Verbindungen als wassergefährdend bzw. stark wassergefährdend klassifiziert [28]. An einigen Orten ist die Trinkwasserversorgung gefährdet und eine wirksame Behandlung dieser Standortwässer unerlässlich [1, 4]. Darüber hinaus ist eine weitere Verbreitung organischer Verbindungen aus der Sprengstoffproduktion zu verhindern.

## 1.2 BEHANDLUNGSVERFAHREN VON SICKERWÄSSERN

Die Verfahren in der Wasser- und Abwasseraufbereitung lassen sich in

- physikalisch-chemische Trennverfahren
- biologische Verfahren
- chemische Verfahren

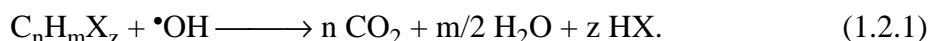
einteilen.

Bei der Behandlung von Grund- und Oberflächenwässern, die mit Nitroaromaten aus Rüstungsaltslasten kontaminiert sind, kommt als gängigstes Verfahren die Adsorption mittels Aktivkohle zur Anwendung [19, 25, 29-37]. Diese physikalisch-chemische Behandlungsmethode ist ein wirtschaftliches Verfahren und hat sich bereits bei der Aufbereitung organisch belasteten Grund-, Sicker- und Industrieabwassers bewährt. Die polynitrierten Toluole und Benzole adsorbieren sehr gut an Aktivkohle und lassen sich daher ausgezeichnet aus den Standortwässern entfernen [19, 26, 29, 30, 32, 34, 38-45]. Die mehrfach nitrierten Toluole werden durch abiotische und intensive mikrobielle Prozesse in den Aktivkohlefiltern umgesetzt [2, 44]. Die Transformation zu aromatischen Aminen stellt jedoch ein Problem dar, da die Bildung polarer und somit mobilerer Substanzen die Einhaltung entsprechend vorgegebener Einleitwerte für Aktivkohleanlagen erschwert [21, 46]. Dieses physikalisch-chemische Trennverfahren führt zu neuen Abfallformen und hat nur eine Problemverlagerung zur Folge. Die belastete Aktivkohle muss später entsorgt oder regeneriert werden.

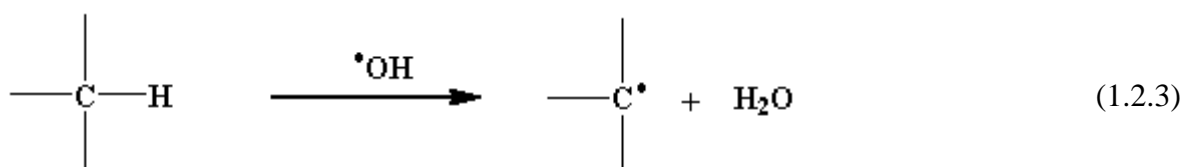
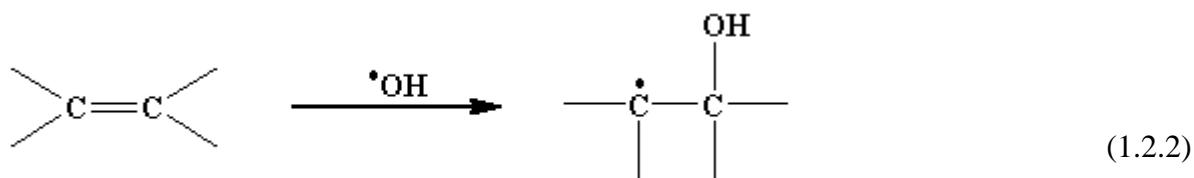
Die biologischen Verfahren nutzen die Eigenschaft bestimmter Mikroorganismen, um 2,4,6-Trinitrotoluol zu transformieren. So wurden von kontaminierten Boden- und Aktivkohlepro-

ben aus dem Gebiet ehemaliger Sprengstofffabriken einige Mikroorganismen isoliert, die Nitroaromate metabolisieren [47-61]. Eine mikrobiologische Behandlung der durch Rüstungsaltslasten kontaminierten Böden und Wässer ist möglich. Allerdings wird dabei in der Regel keine Mineralisation erreicht. In „Giftungsreaktionen“ entstehen Metaboliten, die in ihren ökologischen und toxikologischen Auswirkungen ein erhöhtes Gefährdungspotential darstellen [62]. Beispielsweise konnten die 2,4,6-Trinitrotoluol-Metaboliten 2,6-Diamino-4-Nitrotoluol [21], 2-Amino-4,6- und 4-Amino-2,6-Dinitrotoluol [9, 17-19, 21], 2,4- und 2,6-Diaminonitrotoluol [9] bestimmt werden. Außerdem sind die erreichten mikrobiologischen Transformationsraten für die Nitroaromaten gering. Damit weist diese Methode unter Betrachtung einer zukünftigen Aufbereitungsdauer eine mindere Zeiteffizienz auf.

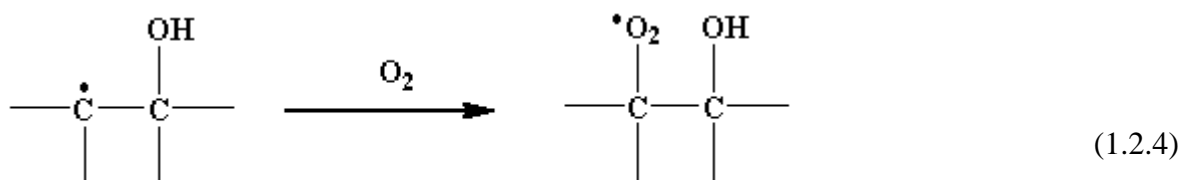
Ziel der angewendeten Sanierungstechnik sollte eine Transformation der verschiedenen Nitrotoluole und Aromate zu geringer toxisch wirkenden und biologisch transformierbaren Substanzen sein. Chemische Oxidationsverfahren ermöglichen im Idealfalle eine vollständige Mineralisierung der organischen Wasserinhaltsstoffe. Dabei kommen zunehmend „Fortgeschrittliche Oxidations-Prozesse“ (**A**dvanced **O**xidation **P**rocesses (AOP's)) zum Einsatz [63]. In diesen Prozessen werden hoch reaktive Hydroxyl-Radikale ( $\bullet\text{OH}$ ) als Zwischenprodukte erzeugt. Diese Radikale wirken als extrem aggressive Oxidationsmittel ( $E^0 = 2,8 \text{ V vs. NHE}$  [63]) und oxidieren organische Wasserinhaltsstoffe wenig selektiv, meist nahezu diffusionskontrolliert bis zu Kohlendioxid, Wasser und Mineralsalzen auf:



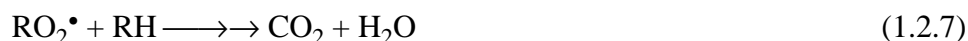
Das Hydroxyl-Radikal kann mit Wasserinhaltsstoffen unter elektrophiler Addition (Gleichung 1.2.2), Wasserstoffabstraktion (Gleichung 1.2.3) und Elektronentransfer reagieren und leitet so die Mineralisation organischer Verbindungen ein.



Die nach Gleichung (1.2.2) oder Gleichung (1.2.3) gebildeten Kohlenstoff-zentrierten Radikale reagieren in sauerstoffhaltigen Lösungen zu Peroxyl-Radikalen (Gleichung (1.2.4)). Bei aromatischen Verbindungen führen Folgereaktionen zu einem Aufbrechen des aromatischen Rings und letztlich zu einer Mineralisierung des organischen Substrats.



Sauerstoff spielt bei durch Hydroxyl-Radikale initiierte Transformationsprozesse organischer Wasserinhaltsstoffe eine wesentliche Rolle (Gleichung 1.2.5 - 1.2.7).



In Tabelle 1.2.1 sind die wichtigsten durch Hydroxyl-Radikale initiierte oxidative Transformationsprozesse, mit Effizienz und Entwicklungsstufe zusammengefasst [64-66].

Tabelle 1.2.1: Entwicklungsstufe oxidativer Transformationsprozesse [64-66].

Prozess	Effizienz <sup>1)</sup>	Entwicklungsstufe
VUV- Photolyse <sup>2)</sup>	mittel	Forschung
O <sub>3</sub> / pH	mittel	Produktion
O <sub>3</sub> / H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	groß	Pilot
O <sub>3</sub> / UV- C <sup>3)</sup>	mittel	Pilot
O <sub>3</sub> / H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> / UV- C <sup>3)</sup>	groß	Pilot
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> / UV- C <sup>3)</sup>	groß	Produktion
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> / Kat <sub>hom</sub> <sup>4)</sup>	groß	Produktion
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> / Kat <sub>hom</sub> <sup>4)</sup> / UV- A <sup>3)</sup>	groß	Forschung
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> / TiO <sub>2</sub> / UV- A <sup>3)</sup>	mittel	Forschung
O <sub>2</sub> / TiO <sub>2</sub> / UV- A <sup>3)</sup>	klein / mittel	Pilot

<sup>1)</sup>Beurteilung basiert auf der maximalen Durchflussgeschwindigkeit; <sup>2)</sup>VUV: Vakuum-UV ( $\lambda < 190$  nm, Xe-Excimer-Strahler:  $\lambda = 172$  nm); <sup>3)</sup>Spektralbereich der eingesetzten Lichtquelle; <sup>4)</sup>Kat<sub>hom</sub>: homogener Katalysator (z.B.: Eisen(II)/(III)-Salze oder -Komplexe).

Bei der Vakuum-UV-Photolyse in wässriger Lösung werden Hydroxyl-Radikale durch hoch-energetische elektromagnetische Strahlung im Wellenlängenbereich  $< 190$  nm direkt aus dem Wasser gebildet (Gleichung 1.2.8) [64].



Die direkte Wasserphotolyse kommt ohne einen weiteren Zusatz von Chemikalien aus. Der Einfluss eines inneren Filtereffekts durch vorhandene Schwebstoffe oder Färbungen des Mediums auf die Bildungsrate der Hydroxyl-Radikale ist gering [67]. Von Vorteil ist auch eine Unabhängigkeit der Hydroxyl-Radikalbildung vom pH-Wert des Medium [67]. Nachteilig sind die hohen Investitionen und die geringen Eindringtiefen [72].

Das Ozon gehört in saurer wässriger Lösung zu den stärksten Oxidationsmitteln (Redoxpotential  $E^0 = + 2,07$  V [68]). Es reagiert sehr selektiv und eignet sich nur für die Behandlung spezieller Abwässer. Das Ozon kann direkt mit dem Substrat S reagieren (Gleichung 1.2.9), oder es zerfällt zuvor in Hydroxyl-Radikale [69-71].



Im technischen Maßstab wird die stille elektrische Entladung für die Ozonerzeugung eingesetzt. Dabei werden 4 - 10 % der eingesetzten Energie zur Erzeugung von Ozon genutzt [73]. Der übrige Anteil der Energie wird in Wärme umgewandelt. Diese muss abgeführt werden, um einen vorzeitigen Zerfall des erzeugten Ozons zu verhindern [74]. Die Löslichkeit von Ozon ist unter technischen Bedingungen relativ gering [75]. Gegen einen Einsatz von Ozon sprechen die teure Erzeugung, die Luft-Emission aus überschüssigem unverbrauchten Ozon und die begrenzte Wasserlöslichkeit.

Hilfsstoffe können einen Zerfall des Ozons in unselektivere und reaktionsfreudigere Hydroxyl-Radikale initiieren. Hydroxid-Ionen ( $\text{OH}^-$ ) üben eine initiiierende Wirkung auf den Ozonzerfall aus (Gleichung 1.2.10) [76].



Der optimale pH-Wert für eine Transformation von organischen Wasserinhaltsstoffen liegt bei der Ozonung zwischen 9 und 10 [70, 76]. Im Vergleich zur reinen Ozonung entstehen weitere Kosten durch eine benötigte Neutralisationsanlage und zusätzliche Neutralisationsmittel.

Bei der Kombination von Ozon und Wasserstoffperoxid (PEROXON-Verfahren) initiiert Wasserstoffperoxid den Ozon-Zerfall, so dass  $\bullet\text{OH}$ -Radikale als eigentliches Oxidationsmittel wirken (Gleichung 1.2.11) [70, 77].



Für die Bildung von 2 mol  $\bullet\text{OH}$ -Radikalen werden im Idealfall 1 mol  $\text{H}_2\text{O}_2$  und 2 mol  $\text{O}_3$  verbraucht. Dies spiegelt sich in einem hohen Verbrauch von Oxidationsmitteln und damit in hohen laufenden Kosten wider.

Bei der Photolyse von Ozon wird im ersten Schritt atomarer Sauerstoff abgespalten (Gleichung 1.2.12) [79]. In wässriger Lösung reagiert dieser mit Wasser zu Wasserstoffperoxid (Gleichung 1.2.13), das anschließend durch direkte Photolyse mit UV-C-Licht  $< 280 \text{ nm}$  Hydroxyl-Radikale produzieren kann [64].



Wasserstoffperoxid zerfällt durch UV-C-Bestrahlung in Hydroxyl-Radikale (Gleichung 1.2.14) [64].



Das System  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$  ist für die Aufbereitung der durch Rüstungsaltslasten kontaminierten Wässern interessant, da in der Literatur einige Untersuchungen zu photoinitierten oxidativen Transformation von Explosivstoffen und deren Metaboliten mit einer  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$ -Kombination beschrieben sind [14, 80, 83, 84]. Bei diesem Verfahren muss außer dem umweltfreundlichen Wasserstoffperoxid keine weitere Chemikalie zugeführt werden. Die Abtrennung eines Katalysators wie bei der Photokatalyse oder ausgefällter Eisenoxidhydrat-Schlämme entfällt. Bei der Behandlung von mit Sprengstoff belasteter Sickerwässer wurden hohe 2,4,6-Trinitrotoluol-Abbauraten nur mit UV-C-Bestrahlung erzielt [14, 80, 83]. Der Quecksilberniederdruckbrenner, der mit 40 % den höchsten Wirkungsgrad von allen UV-Strahlenquellen aufweist, besitzt eine Hauptemissionslinie bei 254 nm. Der Extinktionskoeffizient des  $\text{H}_2\text{O}_2$  weist bei dieser Wellenlänge einen geringen Wert mit  $\varepsilon_{254} = 20 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$  auf [87]. Dieser Wert steigt zu kürzeren Wellenlängen an, aber der Wirkungsgrad anderer

UV-Strahlertypen ist mit 5 - 8 % UV-C-Ausbeute sehr gering, wodurch ein beträchtlicher Teil der eingesetzten Energie ungenutzt bleibt und damit hohe Energiekosten verursacht [78]. Einige Untersuchungen zum photolytischen Abbau von 2,4,6-Trinitrotoluol und anderen Nitroaromaten im System  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$  sind in Tabelle 1.2.2 zusammengestellt.

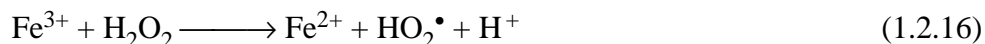
Tabelle 1.2.2: Photooxidation von verschiedenen Nitroaromaten im System  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$ .

Nitroaromat	Literatur
2,4,6-Trinitrotoluol	[65, 81, 82, 83, 85, 86, 88]
2,4-Dinitrotoluol	[81, 89, 90]
2,6-Dinitrotoluol	[81]
Mononitrobenzol	[91-94]
2,4-Dinitrophenol	[91, 92]
2-Nitrophenol	[91, 92]
4- Nitrophenol	[91, 92]

Bei der sogenannten FENTON-Reaktion werden Hydroxyl-Radikale nach Gleichung 1.2.15 durch eine Dunkelreaktion von Wasserstoffperoxid mit Eisen(II)-Salzen in saurer Lösung gebildet. Durch den Zusatz des Eisen(II)-Salzes ergeben sich Anwendungen zur Transformation von Substanzen, die einer Oxidation durch Wasserstoffperoxid alleine nicht zugänglich sind. Allerdings verläuft die Reaktion nur bei pH-Werten von 3 bis 5 effektiv [95].



Die bei den Reaktionen der organischen Wasserinhaltsstoffe intermediär gebildeten organischen Radikale reduzieren  $\text{Fe}^{2+}$  wieder zu  $\text{Fe}^{3+}$ . Eisen(III) katalysiert ebenfalls die Zersetzung des Wasserstoffperoxids. Dabei werden Perhydroxyl-Radikale  $\text{HO}_2\bullet$  gebildet (Gleichung 1.2.16).



Nachteilig sind bei diesem Verfahren zusätzliche Entsorgungskosten für den anfallenden Eisenoxidhydrat-Schlamm und Aufwendungen für eine Neutralisation der behandelten Abwässer. Über den Abbau von nitroaromatischen Verbindungen durch eine FENTON-Reaktion wurde in der Vergangenheit nur wenig berichtet. In Tabelle 1.2.3 sind die wichtigsten Publikationen zur FENTON-Reaktion von Nitroaromaten zusammengefasst.

Tabelle 1.2.3: FENTON-Reaktion von Nitroaromaten. Zusammenstellung der Literatur.

Nitroaromat	Literatur
2,4,6-Trinitrotoluol	[83, 84]
2,4-Dinitrotoluol	[96]
Mononitrobenzol	[91-93]
2,4-Dinitrophenol	[91, 92]
2-Nitrophenol	[91, 92]
4-Nitrophenol	[91, 92]

Bei der Photo-FENTON-Reaktion wird die Bildung der Hydroxyl-Radikale durch eine photochemische Reduktion im UV-C-, UV-A- und bei Anwesenheit von geeigneten Komplexbildnern auch im VIS-Spektralbereich von hydratisierten Eisen(III)- zu Eisen(II)-Ionen in saurer Lösung eingeleitet (Gleichung 1.2.17). Hydroxyl-Radikale werden in einer nachfolgenden FENTON-Reaktion zwischen Eisen(II)-Ionen und Wasserstoffperoxid entsprechend Gleichung 1.2.15 generiert. Die Hydrolyse von Eisen(III)-Ionen in wässrigen Lösungen erzeugt Eisenhydroxo- und Eisen-oxo-Komplexe [97]. Bei der Photo-FENTON-Reaktion werden aus diesen Eisen-Komplexen durch Photolyse reaktive Hydroxyl-Radikale gebildet. In einem pH-Bereich von 3 bis 5 enthalten die Lösungen hauptsächlich  $\text{FeOH}^{2+}$  [97]. Dieser Eisenhydroxo-Komplex erzeugt bei Bestrahlen mit UV-Licht durch Photodissoziation Hydroxyl-Radikale [102] (Gleichung 1.2.18).



Nachteilig sind bei einem Einsatz einfacher anorganischer Eisensalze zusätzliche Entsorgungskosten für den anfallenden Eisenoxidhydrat-Schlamm und Aufwendungen für eine Neutralisation der behandelten Abwässer. Allerdings nutzt die Photo-FENTON-Reaktion auch UV-A-Licht, so dass im Vergleich zu photochemischen Verfahren, die nur UV-C-Licht verwenden, ein wesentlich größerer Teil der Energie für die Transformation des Substrats verwendet werden kann. Organische Verbindungen, wie z.B. Citrat, Malonat und Oxalat bilden mit Eisen(III) stabile und sichtbares Licht absorbierende Komplexe und nutzen für eine Reduktion von Eisen(III)-Komplexen nicht nur UV-A-Strahlung sondern auch sichtbares Licht. [100, 101]. Nach SYLVA beginnt die Ausfällung von Eisen(III) als amorphes Eisenoxyhydro-

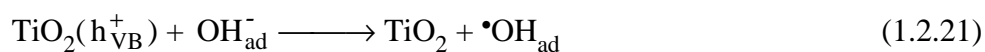
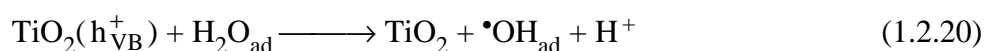


xid bei pH-Werten größer 3 [97]. Die Verwendung organischer Komplexbildner ermöglicht eine Photo-FENTON-Reaktion bei pH-Werten von 3 bis 8 [98]. In Tabelle 1.2.4 sind Publikationen zu einem Abbau von Nitroaromaten mit der Photo-Fenton-Reaktion zusammengestellt.

Tabelle 1.2.4: Photo-FENTON-Reaktion von Nitroaromaten. Zusammenstellung der Literatur.

Nitroaromat	Literatur
2,4,6-Trinitrotoluol	[85, 96]
1,3,5-Trinitrobenzol	[85, 96]
Mononitrobenzol	[91-93]
2,4-Dinitrophenol	[91-93]
2-Nitrophenol	[91-93]
4-Nitrophenol	[91-93, 99]

Bei der Photokatalyse werden Hydroxyl-Radikale in belichteten Suspensionen des Halbleiters Titandioxid ( $\text{TiO}_2$ , Anatase) erzeugt. Durch die Absorption von Lichtquanten entstehen Leitungsbandelektronen ( $e_{\text{CB}}^-$ ) und Valenzbandl cher ( $h_{\text{VB}}^+$ ) (Gleichung 1.2.19). Die Ladungsträger wandern an die Oberfläche des Halbleiterpartikels und können Redoxreaktionen auslösen.



Die Löcher des Valenzbandes reagieren mit an der Oberfläche adsorbiertem Wasser oder Hydroxid-Ionen und erzeugen Hydroxyl-Radikale (Gleichung 1.2.20 und 1.2.21). In Wasserstoffperoxid haltigen Suspensionen werden Hydroxyl-Radikale durch die Reaktion von Wasserstoffperoxid und den Elektronen des Leitungsbandes gebildet (Gleichung 1.2.22). Titandioxid benötigt zur Anregung Photonen mit einer Wellenlänge  $\leq 380$  nm. Damit weist dieses Verfahren neben der Photo-FENTON-Reaktion ein Potential zur Nutzung der Sonnenenergie für eine photochemische Wasseraufbereitung auf [103-105].

Tabelle 1.2.5: Photokatalysierter Nitroaromatenabbau in Titandioxid-Suspensionen.

<b>Nitroaromat</b>	<b>Literatur</b>
2,4,6-Trinitrotoluol	[85, 84, 106-110]
2,4-Dinitrotoluol	[85, 84, 110]
2,6-Dinitrotoluol	[85, 84, 110]
2-Nitrotoluol	[85, 84, 110]
3-Nitrotoluol	[85, 84, 110]
4-Nitrotoluol	[85, 84, 110, 111]
1,3,5-Trinitrobenzol	[85, 84, 110]
1,2-Dinitrobenzol	[85, 84, 110]
1,3-Dinitrobenzol	[85, 84, 110]
1,4-Dinitrobenzol	[85, 84, 110, 111]
Mononitrobenzol	[85, 84, 110, 112-116]
2-Nitrophenol	[117]
3-Nitrophenol	[117]
4-Nitrophenol	[117]

Weitere Vorteile dieses Photokatalysators sind seine Ungiftigkeit, Unlöslichkeit und ein günstiger Preis [105]. Demgegenüber muss die geringe Quanteneffizienz dieser Behandlungsmethode [104], die bei diesem Verfahren entstehenden weiteren Kosten für die Rückführung des  $\text{TiO}_2$  und die Abtrennverluste des Katalysatormaterial genannt werden. In verschiedenen Publikationen wurde von einem Abbau von Nitroaromaten in belichteten wässrigen Titandioxid-Suspensionen berichtet. Die Tabelle 1.2.5 sind nitroaromatische Verbindungen aufgeführt, die mit einer heterogen photokatalysierten Reaktion abgebaut wurden.

### 1.3 ZIEL DER ARBEIT

In der vorliegenden Arbeit wird der Photo-FENTON-Prozess und seine Eignung für den Abbau von Nitro- und Aminonitroaromaten untersucht. Der Kenntnisstand bei diesem jungen Verfahren zur Oxidation mehrfach nitrierter Toluole ist gering. Die Reaktionsgeschwindigkeiten der Photo-FENTON-Reaktion von Nitroaromaten unter Variation des pH-Wertes der Lösung und der Eisenkonzentration werden bestimmt. Hinsichtlich späterer Betriebskosten wird bei den photoinduzierten Verfahren die Eignung von UV- A-Licht für die Transformationsversuche getestet. Daneben werden die Teil- und Nebenreaktionen der Photo-FENTON-Reaktion der Nitroaromaten untersucht. Die Geschwindigkeitskonstanten des Nitroaromatenabbaus durch die FENTON-Reaktion, direkte Photolyse, Oxidation mit Wasserstoffperoxid und durch die Bildung von Hydroxyl-Radikalen aus Eisenhydroxo-Komplexen werden ermittelt.

Untersucht wird auch der Einfluss von Oxalsäure und Gluconsäure auf die Geschwindigkeit der Photo-FENTON-Reaktion mit den eingesetzten Nitroaromaten. Diese organischen Verbindungen bilden mit Eisen stärker lichtabsorbierende Komplexe. Der Einfluss der Konzentration der Eisen-Komplexe und der Konzentration von Wasserstoffperoxid auf die Reaktionsgeschwindigkeit wird überprüft. Ziel der Untersuchungen sind eine Verringerung des Energieaufwandes für die Erzeugung der benötigten Photonen für die Photo-FENTON-Reaktion der Nitroaromaten. Dabei wird eine Reduzierung benötigter Neutralisationsmittel für eine Photo-FENTON-Anlage angestrebt. Eine Belastung der behandelten Abwässer durch Neutralsalze wird dadurch verringert und laufende Kosten gesenkt. Daher wird der Nitroaromatenabbau durch die Photo-FENTON-Reaktion bei pH-Werten größer 3 untersucht.

Die Kriterien für eine Bewertung der Verfahren sind die Reaktionsgeschwindigkeiten und Quanteneffizienzen des Nitroaromatenabbaus.

## 2 GRUNDLAGEN DES PHOTO-FENTON-VERFAHRENS

Die Photo-FENTON-Reaktion ist ein sogenannter „Fortschrittlicher Oxidations-Prozess“ zur Transformation organischer Wasserinhaltsstoffe. Hierbei werden in einer Kombination aus Eisen(III)-Salzen und Wasserstoffperoxid in wässriger saurer Lösung unter UV-Bestrahlung reaktive Hydroxyl-Radikale produziert. Die Hydroxyl-Radikale besitzen ein hohes Redoxpotential ( $E^0 = 2,8 \text{ V vs. NHE}$  [63]), greifen selbst schwer oxidierbare organische Verbindungen an und leiten so deren Mineralisation ein [64]. Die organischen Säuren Oxalsäure und Gluconsäure bilden mit Eisen(III)-Ionen stabile Komplexe [118, 119]. Dabei werden die Bindungszustände und die Photoreaktivität der hydrolysierten Eisen(III)-Ionen verändert [120, 121]. Die Eisen(III)-oxalat- und Eisen(III)-gluconat-Komplexe nutzen den sichtbaren Spektralbereich des Sonnenlichtes für eine photoinduzierte Reduktion von Eisen(III)-Ionen [121-126]. Absorbieren die organischen Wasserinhaltsstoffe Licht im eingestrahnten Wellenlängenbereich, so können diese auch durch eine direkte Photolyse abgebaut werden.

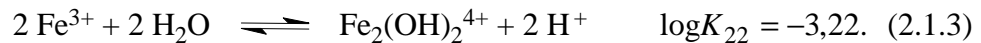
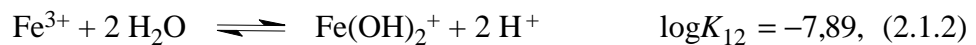
Hydroxyl-Radikale entstehen bei einer Photo-FENTON-Reaktion auf drei Bildungswegen:

- Photoreduktion von hydratisierten Eisen(III)-Komplexen ( $\text{Fe}^{3+} + \text{UV-A}$ ),
- FENTON-Reaktion ( $\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2$ ),
- Photolyse von Wasserstoffperoxid ( $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{UV-C}$ ).

Der Mechanismus einer Photo-FENTON-Reaktion besteht im wesentlichen aus drei Schritten. Die Bildung der Hydroxyl-Radikale wird in dem System durch eine photochemische Reduktion von hydratisierten Eisen(III)-Komplexe zu Eisen(II)-Ionen in saurer Lösung eingeleitet. In einer Folgereaktion werden weitere  $\bullet\text{OH}$ -Radikale durch eine FENTON-Reaktion zwischen Wasserstoffperoxid und generierten Eisen(II)-Ionen gebildet. Die beim Photo-FENTON-Prozess produzierten Hydroxyl-Radikale reagieren unspezifisch selbst mit schwer oxidierbaren organischen Wasserinhaltsstoffen und leiten damit deren Mineralisation ein [64].

## 2.1 HYDROLYSE VON ANORGANISCHEN EISEN(III)-SALZEN

Für die Interpretation der photochemischen Eigenschaften und der Absorptionsspektren von in Wasser gelösten Eisen(III)-Ionen ist eine Betrachtung ihrer Bindungszustände notwendig. Eisen(III)-Ionen hydrolysieren in wässriger Lösung und bilden Hydroxo- und/oder Oxo-Aquo-Komplexe [97]. Bei pH-Werten kleiner 0 bilden Eisen(III)-Lösungen das farblose Hexaaquaeisen(III)-Ion  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  [68]. Das Hexaaquaeisen(III)-Ion wird bei pH-Werten von 0 – 4 hydrolysiert und generiert Hydroxy-Komplexe. Die folgenden Hydrolyseprodukte von Eisen(III)-Salzen, die unter Bestrahlung  $\bullet\text{OH}$ -Radikale produzieren, liegen nebeneinander vor:  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ ,  $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$  und  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$  [127]. Durch die folgenden Hydrolysegleichgewichte können die verschiedenen Produkte der Eisen(III)-Hydrolyse beschrieben werden [120]:



Die Lage der Hydrolysegleichgewichte ist abhängig vom pH-Wert, aber im Falle des dimeren  $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$  ebenfalls von der totalen  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionenkonzentration [127]. Für eine bessere Übersicht wird auf eine Angabe der an den Eisen-Kernen koordinierten Wassermoleküle in den Formeln verzichtet. Der Komplex  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$  stimmt hier mit  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}(\text{H}_2\text{O})_5$  überein.  $K_{11}$ ,  $K_{12}$  und  $K_{22}$  entsprechen den Gleichgewichtskonstanten der Hydrolysegleichgewichte bei einer Temperatur von 273 K und einer Ionenstärke von  $I = 0,03 \text{ M}$  [128].

Die Gleichgewichte der Hydrolyseprodukte von Eisen(III)-Ionen mit niedriger Molmasse,  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$  und  $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$  stellen sich schnell ein [129]. FAUST und HOIGNÉ geben für die Gleichgewichtskonstanten der Hydrolysegleichgewichte bei 273 K und einer Ionenstärke von 0,03 M folgende Werte an [128]:

$$K_{11} = 2,7 \cdot 10^{-3} \text{ M},$$

$$K_{12} = 1,3 \cdot 10^{-8} \text{ M}^2,$$

$$K_{22} = 6 \cdot 10^{-4} \text{ M}.$$

Bei einem pH-Wert von 4 liegen nach FAUST und HOIGNÉ 92 % der monomeren Eisen(III)-Ionen als  $\text{Fe}(\text{OH})_2^{2+}$  vor. Die Gleichgewichtskonzentration von  $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$  ist vernachlässigbar klein (Abbildung 2.1.1) [128].

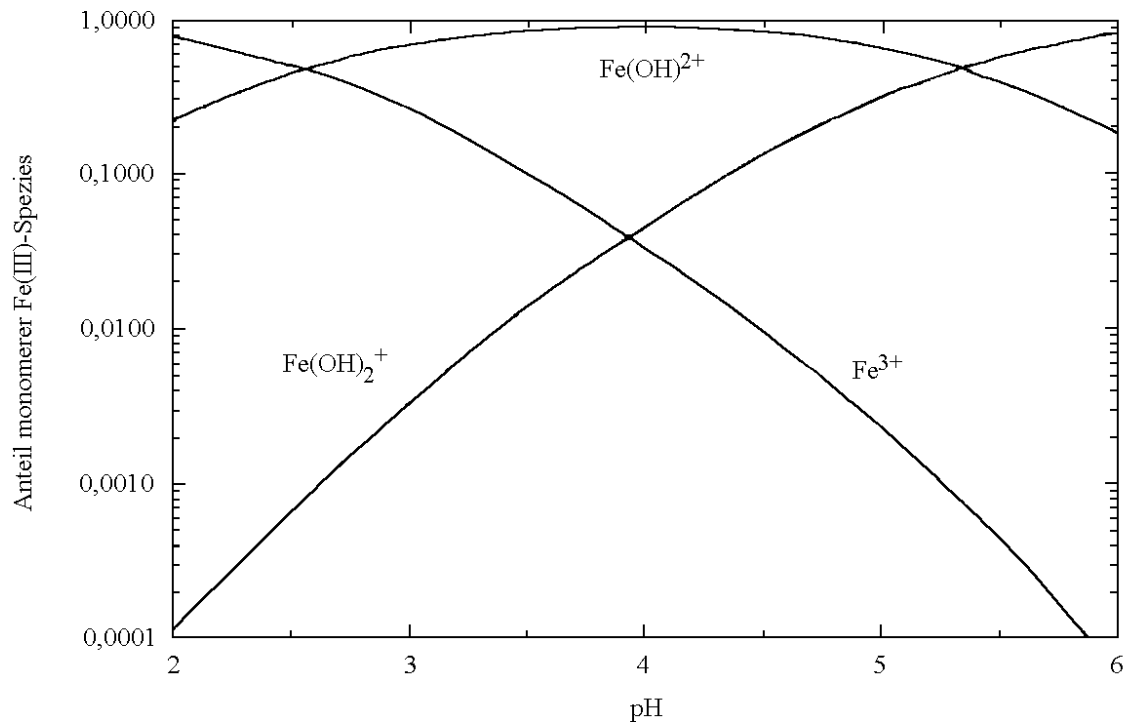


Abbildung 2.1.1: Gleichgewichtsanteile monomerer Hydroxy-Komplexe des Eisen(III) in Abhängigkeit vom pH-Wert nach FAUST und HOIGNÉ:  $T = 293 \text{ K}$ ,  $I = 0,03 \text{ M}$  [128].

In einem pH-Bereich von 2 bis 3 werden in Eisen(III)-lösungen zweikernige Eisen-Komplexe gebildet. Diese bilden bei pH-Werten zwischen 3 und 5 mehrkernige Isopolyoxo-Kationen. Die polymeren Kationen bestehen aus, durch  $\text{OH}^-$  oder  $\text{O}^{2-}$ , verbrückte Eisen(III)-Kationen. Die Zusammensetzung variiert mit dem pH-Wert. Bei weiterer Erhöhung des pH-Wertes fällt amorphes Eisen(III)-oxidhydrat  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$  aus [68].

## 2.2 PHOTOLYSE VON EISEN(III)-HYDROXO-KOMPLEXEN

Bei einer Photoreduktion von  $\text{Fe}^{3+}$  und der Hydrolyseprodukte  $\text{Fe}(\text{OH})_2^{2+}$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_2^{+}$  und  $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$  in saurer wässriger Lösung werden  $\text{Fe}^{2+}$ -Ionen und Hydroxyl-Radikale gebildet [127, 128, 130-132]. In Abbildung 2.2.1 ist der molare Extinktionskoeffizient  $\epsilon_\lambda$  für  $\text{Fe}^{3+}$  nach Messungen von BENKELBERG und WARNECK [127], für  $\text{Fe}(\text{OH})_2^{2+}$  nach den Untersuchungen von FAUST und HOIGNÉ [128] und für  $\text{Fe}(\text{OH})_2^{+}$  und  $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$  nach den Ergebnissen von

KNIGHT und SYLVA [133] in einem Wellenlängenbereich zwischen 280 nm und 400 nm dargestellt.

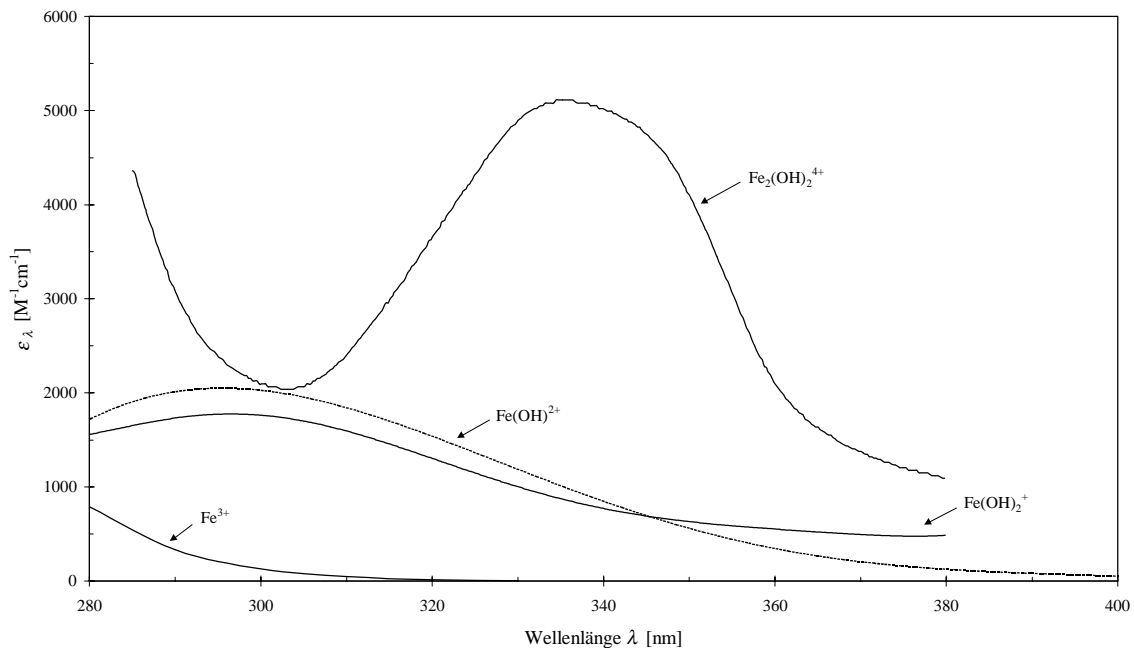


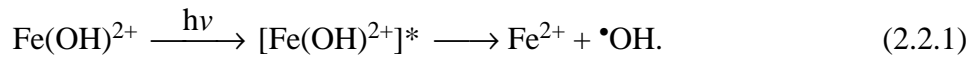
Abbildung 2.2.1: Molarer Extinktionskoeffizient  $\epsilon_\lambda$  von  $\text{Fe}^{3+}$  und dessen Hydrolyseprodukte  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$  und  $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$  [127, 128, 133].

Die Absorptionsspektren von  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$  und  $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$  sind beinahe identisch und absorbieren UV-B- und UV-A-Strahlung (320 nm – 400 nm) wirksam. Der dimere Hydroxokomplex  $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$  absorbiert Licht sehr stark im Wellenlängenbereich zwischen 290 und 400 nm mit einem Absorptionsmaximum bei 355 nm. Das Hexaaquaeisen(III)-Ion zeigt erst unterhalb von einer Wellenlänge kleiner 320 nm eine Absorption und absorbiert stark bei 240 nm. In Tabelle 2.2.1 sind die molaren Extinktionskoeffizienten der hydratisierten Eisen(III)-Ionen und der zugehörigen Hydrolyseprodukte in Wasser bei den Wellenlängen maximaler Absorption zusammengestellt. Bei der Absorption von Licht wird in den hydrolysierten Eisen(III)-Spezies ein Ladungstransfer von einem Liganden-Orbital zu einem Metall-Orbital unter Bildung von Ligand-Metall-Charge-Transfer-Komplexen (LMCT) bewirkt [122]. Der angeregte Komplex kann entweder thermisch deaktiviert werden und kehrt in den Grundzustand zurück oder dissoziieren. Die Dissoziation des angeregten Charge-Transfer-Komplexes führt zur Generierung von  $\text{Fe}^{2+}$ -Ionen und freien Hydroxyl-Radikalen. Der monomere Hydroxo-Eisen(III)-Komplex  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$  bildet in einem pH-Bereich von etwa 2,5 bis 5 das Hauptprodukt (92% [128]) bei der Hydrolyse von Eisen(III)-Salzen [127, 128].

Tabelle 2.2.1: Molarer Extinktionskoeffizient  $\epsilon_\lambda$  von  $\text{Fe}^{3+}$  und der Hydrolyseprodukte.

Spezies	$\lambda_{\text{max}}$ [nm]	$\epsilon_\lambda$ [ $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ]	Quelle
$\text{Fe}^{3+}$	240	4230	[133]
$\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$	295	2050	[128]
$\text{Fe}(\text{OH})_2^+$	297	1800	[133]
$\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$	335	5000	[133]

Nach FAUST und HOIGNÉ absorbieren die  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ -Komplexe 96% des absorbierten Lichtes im Wellenlängenbereich von 290 bis 400 nm [128]. Die photochemische Reduktion des  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ -Komplexes wird in der folgenden Gleichung dargestellt:



Bei der Photolyse von monomeren Eisen(III)-Komplexen sind Koordinationsreaktionen nicht geschwindigkeitsbestimmend [128]. Für die Hydroxyl-Radikale produzierende Photolyse des  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ -Komplexes geben FAUST und HOIGNÉ bei einem pH-Wert von 4 und  $\lambda = 360$  nm eine Quantenausbeute von  $\phi_{360} = 0,017$  für die Fe(II)-Bildung an [128]. Dagegen ermittelten BENKELBERG und WARNECK bei derselben Wellenlänge eine absolute Quantenausbeuten für die Bildung von  $\bullet\text{OH}$ -Radikalen durch die Photodissoziation des  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ -Komplexes bei pH-Werten von 2 und 3 einen Wert von  $\phi_{360} = 0,07$  [127].

In sauerstoffhaltigen Lösungen wird generiertes Eisen(II) durch Sauerstoff wieder zu Eisen(III) oxidiert (Gleichung 2.2.2) [134]. Die Autooxidationsreaktion regeneriert die Eisen(III)-Ionen und stellt dieses für weitere Photolysereaktionen zur Verfügung. Dabei entstehen Hyperoxid-Ionen  $\text{O}_2^{\bullet-}$  in der Lösung. Diese besitzen als konjugierte Säure das Perhydroxyl-Radikal  $\text{HO}_2^\bullet$  ( $\text{p}K_S = 4,8$ ,  $k_S = 5 \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  [135]) (Gleichung 2.2.3). Perhydroxyl-Radikale disproportionieren sehr leicht unter Bildung von Sauerstoff und Wasserstoffperoxid ( $k_d = 8,5 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  [135]) (Gleichung 2.2.4).





Eine weitere Schritt zur Regenerierung der Eisen(III)-Ionen ist durch eine FENTON-Reaktion zwischen Wasserstoffperoxid und Eisen(II)-Ionen möglich (s.o.):



SIEBERS untersuchte die Photolyse von 2,4,6-Trinitrotoluol in Gegenwart von Eisen(III)-sulfat durch Bestrahlen mit UV-Licht in einem Wellenlängenbereich von 300 bis 400 nm unter Variation des pH-Wertes der Lösung und der Eisen(III)-Konzentration [85]. Nur bei einem pH-Wert von 3 werden hohe Reaktionsgeschwindigkeiten erreicht. In einem Konzentrationsbereich von  $c(\text{Fe}^{3+}) = 25 - 200 \mu\text{M}$  steigt die Geschwindigkeit des 2,4,6-Trinitrotoluol-Abbaus mit steigender Konzentration von Eisen(III)-Ionen an. Bei einer Untersuchung des photochemischen Abbaus von 1,3,5-Trinitrobenzol in Anwesenheit von Eisen(III)-sulfat ( $c(\text{Fe}^{3+}) = 1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ ) in einem pH-Bereich von 3 bis 7 und Bestrahlung mit Licht im Bereich von 320 bis 400 nm konnte SIEBERS keine signifikante Transformation des Substrates registrieren [85]. SIEBERS führte die Abhängigkeit des Aromatenabbaus vom pH-Wert auf die geringe Löslichkeit des Eisen(III)-Ions bei höheren pH-Werten zurück. Mit zunehmenden pH-Werten fällt Eisenhydroxid aus. Dadurch stehen weniger Eisen(III)-Ionen für die photolytische Bildung von Hydroxyl-Radikalen zur Verfügung.

## 2.3 FENTON-REAKTION

FENTON berichtete vor etwa 100 Jahren, dass Eisen(II)-Ionen die Oxidation von Apfelsäure mit Wasserstoffperoxid sehr stark beschleunigen [136]. Eine Kombination von  $\text{H}_2\text{O}_2$  und Eisen(II)-Salzen stellte sich in weiteren Untersuchungen als ein effektives Oxidationsmittel für eine Vielzahl organischer Verbindungen heraus [137]. Die starke oxidierende Wirkung des FENTONS-Reagenz wird durch intermediär gebildete Hydroxyl-Radikale bewirkt. Andererseits wird ebenfalls die Bildung eines Substrat-Eisenperoxid-Komplexes wie  $\text{R-Fe}^{2+}\text{-OOH}$ , in denen anschließend Ein- und Zwei-Elektronen-Transferreaktionen ablaufen [138], diskutiert.

Bei der FENTON-Reaktion (Gleichung 1.2.15) werden hohe Reaktionsgeschwindigkeiten nur mit großen Konzentrationsüberschüssen von Wasserstoffperoxid und Eisen(II)-Salzen im Vergleich zum organischen Substrat erreicht [138], wobei die Reaktivität des Systems stark vom pH-Wert abhängt. Die Eisensalze liegen nur bei niedrigen pH-Werten gelöst vor [68]. Für eine Oxidation mit FENTONS-Reagenz liegt der optimale pH-Wert bei 3. [139-142].

Der folgende Mechanismus wird für die FENTON-Reaktion im sauren Medium akzeptiert [137] (s.o.):



Liegen Eisen(II)-Ionen im Überschuss vor, so werden diese durch Hydroxyl-Radikale zu Eisen(III) oxidiert [137]:



In Gegenwart von organischem Substrat (RH) können die gebildeten Hydroxyl-Radikale folgenden Reaktion initiieren:



Die in Gleichung (1.2.5) erzeugten radikalischen Spezies des organischen Substrats bilden mit Wasserstoffperoxid wiederum Hydroxyl-Radikale und Alkohole (Gleichung 2.3.2). Weiterhin können die Alkyl-Radikale ( $\text{R}^\bullet$ ) mit Hydroxyl-Radikalen unter einer Radikal-Rekombination zu Alkoholen reagieren (Gleichung 2.3.3). Die Dimerisierung zweier organischer Radikale führt ebenfalls zu einem Abbruch der Kettenreaktion. Bei einer Reaktion der Alkyl-Radikale mit Sauerstoff können Hydroperoxyl-Radikale in der Lösung gebildet werden:



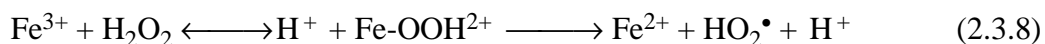
Die Alkyl- und Hydroperoxyl-Radikale können weiterhin mit gelösten Eisen(II)-Ionen reagieren:



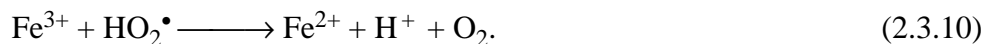
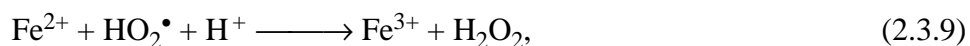
Die Reaktion (Gleichung 2.3.7) organischer Radikale  $R^\bullet$  mit Eisen(III)-Ionen regeneriert Eisen(II)-Ionen und stellt diese für eine weitere FENTON-Reaktion bereit.



Die Oxidation des  $Fe^{2+}$  zu  $Fe^{3+}$  nach Gleichung (1.2.15) ist erheblich schneller als die anschließende Generierung des  $Fe^{2+}$  durch Reduktion von  $Fe^{3+}$  durch organische Radikale (Gleichung (2.3.7)) [140]. Bei großen  $H_2O_2$ -Überschüssen liegen daher gelöste Eisen-Ionen überwiegend in der dreiwertigen Form vor. In einem zum FENTONS-Reagenz ( $Fe^{2+}/H_2O_2$ ) nahe verwandten System wird  $Fe^{3+}$  als Katalysator eingesetzt, da Eisen(III)-Ionen ebenfalls durch Wasserstoffperoxid reduziert werden (Gleichung 2.3.8) [143]. Dabei werden Perhydroxyl-Radikale  $HO_2^\bullet$  gebildet. Die Reaktion 2.3.8 verläuft wesentlich langsamer als die Reaktion 1.2.15 [143].



Die gebildeten  $Fe^{2+}$ -Ionen wirken mit Wasserstoffperoxid als Quelle für  $^\bullet OH$  nach Gleichung (1.2.15). Im Vergleich zum Hydroxyl-Radikal ist das gebildete Perhydroxyl-Radikal wesentlich weniger reaktiv [135]. Sie liefern folglich keinen maßgeblichen Beitrag zur Transformation organischer Wasserinhaltsstoffe [64]. Allerdings reagieren die Perhydroxyl-Radikale mit Eisen(II)- und Eisen(III)-Ionen. Die gelösten Eisen-Ionen werden oxidiert beziehungsweise reduziert [140]:



Über den Abbau von nitroaromatischen Verbindungen durch eine FENTON-Reaktion wurde in der Vergangenheit wenig berichtet. In Tabelle 2.3.1 sind die wichtigsten Publikationen zur FENTON-Reaktion von Nitroaromaten zusammengefasst. Die Ergebnisse zeigen eine starke Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Art und Anzahl der Nitroaromaten. Die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt mit zunehmender Zahl der Nitro-Gruppen ab. 2,4,6-Trinitrotoluol und 1,3,5-Trinitrobenzol zeigen in Gegenwart von FENTONS-Reagenz annähernd keinen Abbau [144]. In einer Dunkelreaktion reagieren diese Verbindungen sehr schlecht mit Hydroxyl-Radikalen. Im Gegensatz dazu werden Mono- und Dinitroaromaten im Vergleich zu den Trinitroverbindungen relativ schnell mit FENTONS-Reagenz umgesetzt. LI *et al.* er-

reichten eine komplette Transformation von 2,4,6-Trinitrotoluol und eine Mineralisierung von 40 % des eingesetzten Substrats durch eine Behandlung mit FENTON-Reagenz [145].

Tabelle 2.3.1: FENTON-Reaktion von Nitroaromaten. Zusammenstellung der Literatur.

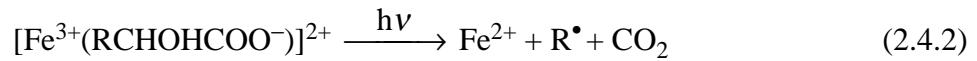
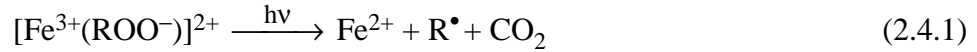
Nitroaromat	Literatur
2,4,6-Trinitrotoluol	[83, 84, 145]
2,4-Dinitrotoluol	[96]
Mononitrobenzol	[91-93]
2,4-Dinitrophenol	[91, 92]
2-Nitrophenol	[91, 92]
4-Nitrophenol	[91, 92]

Eine wässrige Lösung mit  $0,31 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  2,4,6-Trinitrotoluol wurde 24 h in einer Dunkelreaktion mit  $0,29 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$  (1%) und  $1,43 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \text{ Fe}^{2+}$  bei einem pH-Wert von 3 umgesetzt [145]. LI *et al.* detektierten 2,4,6-Trinitrobenzoesäure und 1,3,5-Trinitrobenzol als Intermediate der Oxidation von 2,4,6-Trinitrotoluol. Die FENTON-Reaktion dieser Intermediate führt zum Abbau dieser Verbindungen, über eine Ringöffnung zur Produktion von Oxalsäure. Als Endprodukte der Mineralisation entstehen  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NO}_3^-$  und  $\text{H}_2\text{O}$  [145].

## 2.4 EINFLUSS VON ORGANISCHEN KOMPLEXBILDNERN

Organische Komplexbildner erhöhen die Konzentration gelöster Fe(III)-Spezies in einem wässrigen System mit pH-Werten zwischen 3 und 8. Kondensationsreaktionen der Eisen(III)-hydroxide zu mehrkernigen Isopolyoxo-Kationen werden durch eine Komplexbildung der Eisen(III)-Ionen mit organischen Carbonsäuren verringert. Die Ausbildung von amorphem Eisen(III)-oxidhydrat  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x \text{ H}_2\text{O}$  wird behindert [98]. Oxal- und Gluconsäure bilden in wässriger Lösung stabile Komplexe mit Eisen(III)-Ionen [118, 119]. Dadurch werden die Bindungszustände der Eisen(III)-Spezies geändert und deren Photoreaktivität gesteigert [120, 121, 151]. Eisen(III)-hydroxy-Komplexe absorbieren einen geringen Anteil des Sonnenlichtes im UV-A-Wellenlängenbereich von 300 bis 400 nm. Die Quantenausbeute einer Photoreduktion von  $\text{Fe}^{3+}$  zu  $\text{Fe}^{2+}$ -Ionen bei 360 nm ist mit  $\Phi_{\text{Fe(III)}} = 0,017$  klein [128]. Komplexe aus Eisen(III)-Ionen und organischen Carbonsäuren ( $[\text{Fe}^{3+}(\text{ROO}^-)]^{2+}$ ) und Hydroxycarbonsäuren ( $[\text{Fe}^{3+}(\text{RCHOHCOO}^-)]^{2+}$ ) weisen zwischen 300 und 400 nm größere Extinktionskoeffizien-

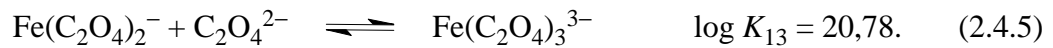
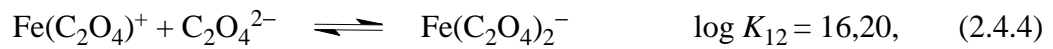
ten als Eisen(III)-hydroxy-Komplexe auf. Die organischen Komplexe sind photochemisch reaktiv und erzeugen unter Belichtung Eisen(II)-Ionen,  $\text{CO}_2$  und Oxidationsprodukte der Carbonsäuren ( $\text{R}^\bullet$ ) und Hydroxycarbonsäuren (Gleichung (2.4.1) und (2.4.2)) [100, 122].



Die gebildeten Eisen(II)-Ionen können anschließend mit Wasserstoffperoxid reagieren und Eisen(III)-Ionen und Hydroxyl-Radikale erzeugen (Gleichung (1.2.15)).

### 2.4.1 EISEN(III)-OXALAT-KOMPLEXE

Oxalsäure bildet in wässriger Lösung stabile photochemisch aktive Fe(III)-oxalat-Komplexe [122, 123, 224]. In oxalathaltiger Lösung konkurrieren Eisen(III)-oxalat- und Eisen(III)-hydroxy-Komplexe miteinander [120]:



Die koordinierten Wassermoleküle wurden zur besseren Übersicht in den chemischen Gleichgewichten weggelassen. Der Monooxalat-Komplex  $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)^+$  ist in einer wässrigen Lösung bei einem pH-Wert von 4, mit einer Eisen(III)-Konzentration von  $c(\text{Fe}^{3+}) = 10,0 \mu\text{M}$  und mit Oxalat-Ionen in einer Konzentration von  $c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = 1 \mu\text{M}$  die vorherrschende Fe(III)-oxalato-Spezies [120].

Bei einer Erhöhung der Konzentration der Oxalat-Ionen auf  $c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = 10$  oder  $100 \mu\text{M}$  werden  $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^-$  beziehungsweise  $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$  gebildet. Unter diesen Bedingungen liegen bei pH-Werten zwischen 3 und 5 die gelösten Fe(III)-Spezies überwiegend als Komplexe des Fe(III)-oxalats vor. Eisen(II)-Ionen existieren dagegen vorwiegend als hydratisierte Kationen [120]. In Abbildung 2.4.1 ist der Anteil der Komplexe des Eisen(III)-oxalats ( $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)^+$ ,  $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^-$ ,  $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ ) basierend auf den Stabilitätskonstanten ( $K_{11}$ ,  $K_{12}$ ,  $K_{13}$ ) der Ei-

sen(III)-oxalat- und Eisen(III)-hydroxo-Spezies in Abhängigkeit von der Konzentration der Oxalat-Ionen dargestellt [120].

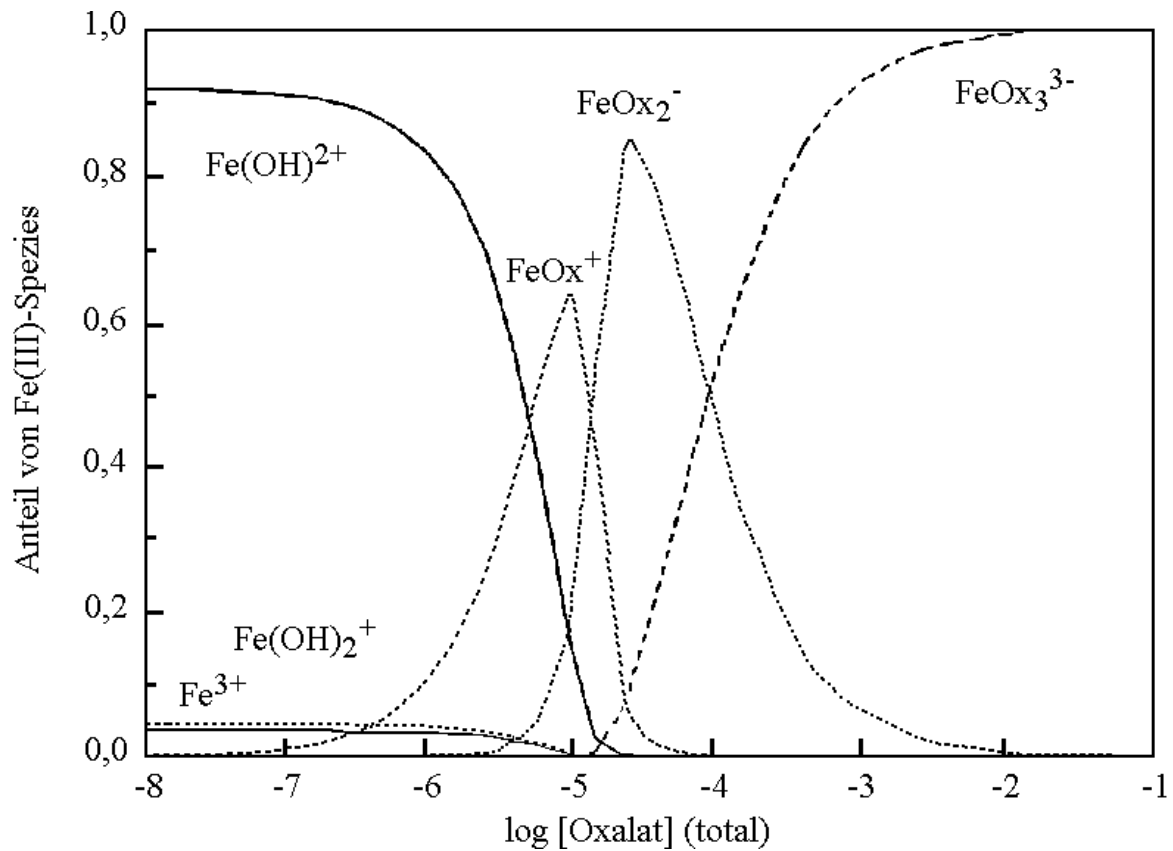
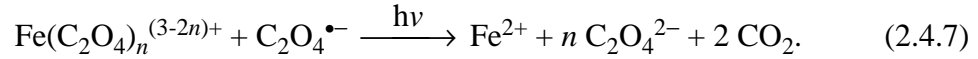
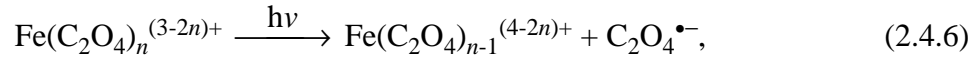


Abbildung 2.4.1: Anteile der Eisen(III)-Spezies basierend auf den Stabilitätskonstanten der Komplexe der Eisen(III)-oxalat- ( $\text{FeOx}^+$ ,  $\text{FeOx}_2^-$ ,  $\text{FeOx}_3^{3-}$  ( $\text{Ox} = (\text{C}_2\text{O}_4)^{2-}$ )) und der Eisen(III)-hydroxo-Verbindungen ( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ ) in Abhängigkeit von der Konzentration der Oxalat-Ionen:  $\vartheta = 298 \text{ K}$ ,  $\text{pH} = 4$ ,  $c(\text{Fe(III)}) = 10,0 \text{ }\mu\text{M}$ ,  $c(\text{NaClO}_4) = 0,03 \text{ M}$  [120].

## 2.4.2 PHOTOLYSE VON EISEN(III)-OXALAT-KOMPLEXEN

Die Photochemie von Eisen(III)-oxalat-Komplexen ( $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_n^{(3-2n)+}$ ) wurde in der Vergangenheit ausführlich studiert [122, 146]. Die Kombination aus Eisen(III)- und Oxalat-Ionen wird als chemisches Aktinometer im UV/VIS-Wellenlängenbereich von 250 bis 450 nm eingesetzt [146]. In Abbildung 2.4.2 sind die molaren Extinktionskoeffizienten  $\varepsilon_\lambda$  von Fe(III)-oxalat-Komplexen ( $\text{FeOx}_2^-$ ,  $\text{FeOx}_3^{3-}$  ( $\text{Ox} = (\text{C}_2\text{O}_4)^{2-}$ )) und den gelösten Eisen(III)-Spezies  $\text{Fe}^{3+}$  und  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$  nach ZUO und HOIGNÉ im Wellenlängenbereich von 280 bis 450 nm aufgetragen [120].

Die Belichtung von Eisen(III)-oxalat-Komplexen in wässrigen Lösungen führt nach PARKER [118] zu folgenden Reaktionen:



Die Absorption von Lichtquanten durch einen Eisen(III)-oxalat-Komplexe bewirkt einem Ladungstransfer vom Oxalat-Liganden zum zentralen Eisen(III)-Ion (Gleichung (2.4.6)). In dieser photochemischen Reaktion wird ein Eisen(II)-Ion und ein freies Oxalat-Radikalanion ( $\text{C}_2\text{O}_4^{\bullet-}$ ) gebildet [122, 146, 147].

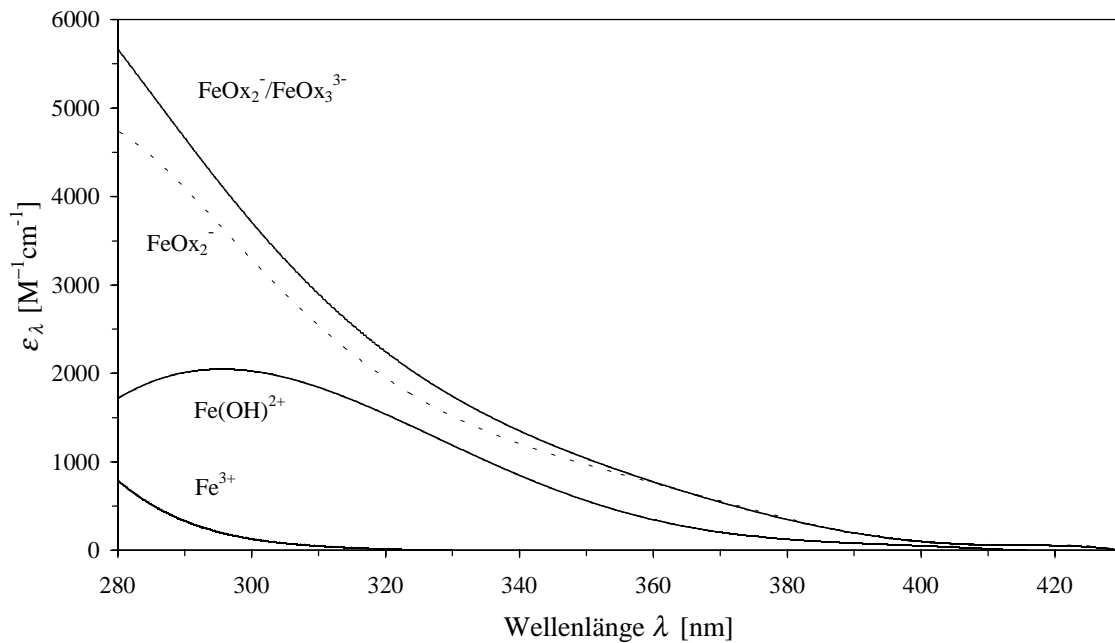


Abbildung 2.4.2: Molare Extinktionskoeffizienten  $\epsilon_\lambda$  von Komplexen des Eisen(III)-oxalats,  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$  und  $\text{Fe}^{3+}$  von 280 bis 450 nm [120]. 1: 10,0  $\mu\text{M}$   $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$  in 0,1 N  $\text{HClO}_4$  ( $\text{Fe}^{3+}$  dominierend), 2: 10,0  $\mu\text{M}$   $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ , pH = 4 ( $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$  dominierend), 3: 10,0  $\mu\text{M}$   $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ , 30  $\mu\text{M}$   $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , pH = 4 ( $\text{FeOx}_2^-$  dominierend), 4: 10,0  $\mu\text{M}$   $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ , 120  $\mu\text{M}$   $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , pH = 4 ( $\text{FeOx}_2^-/\text{FeOx}_3^{3-}$  dominierend). Alle Lösungen enthalten 0,03 M  $\text{NaClO}_4$ .

Das Oxalat-Radikalanion reduziert Eisen(III)-oxalat-Komplexe und generiert dabei Eisen(II)-Ionen. Die theoretische Quantenausbeute  $\Phi_{\text{Fe(II)}}$  für die Entstehung von Eisen(II)-Ionen ist  $\Phi_{\text{Fe(II)}} = 2,0$  [122, 146]. Zwischen 250 und 450 nm beträgt die tatsächliche Gesamtquantenausbeute für die photochemische Erzeugung von Eisen(II)-Ionen in saurer Lösung  $\Phi_{\text{Fe(II)}} = 1$

– 1,3 [122, 146]. Der Luftsauerstoff kann mit Oxalat-Radikalanionen, radikalischen Intermediaten und Eisen(II)-Ionen reagieren (Gleichung (2.4.8), (2.4.10) und (2.4.11)) [120, 128]. In Gegenwart von gelöstem Luftsauerstoff nimmt die Gesamtquantenausbeute für die Produktion von Eisen(II)-Ionen ab [120, 128].



In diesen Reaktionen entstehen Hyperoxid-Ionen  $\text{O}_2^{\bullet-}$  in der Lösung. Diese gehen gemäß Gleichung 2.2.3 durch Protonierung in die korrespondierende Säure Perhydroxyl  $\text{HO}_2^{\bullet}$  über ( $\text{p}K_S = 4,8$ ,  $k_S = 5 \cdot 10^{10} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  [135]). Perhydroxyl-Radikale disproportionieren unter Bildung von Sauerstoff und Wasserstoffperoxid ( $k_d = 8,5 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  [135]) (Gleichung 2.2.4).



Wasserstoffperoxid kann anschließend in einer FENTON-Reaktion mit Eisen(II)-Ionen reagieren. Das in Gleichung (2.4.9) generierte  $\text{CO}_2^{\bullet-}$ -Radikal besitzt ein sehr starkes Reduktionspotential [148]. HUSTON und PIGNATELLO beobachteten in luftgesättigter Lösung die vollständige Mineralisierung von Perchloroalkanen ( $\text{CCl}_4$  und  $\text{C}_2\text{Cl}_6$ ) durch eine Tandem-Reaktion, die auf einer Photoreduktion mit Eisen(III)-oxalat-Komplexen und einer anschließenden Photo-FENTON-Oxidation basierte [149]. Damit kann neben dem oxidativen Abbau auch ein reduktiver Abbauweg, selbst in Anwesenheit von Sauerstoff, nicht ausgeschlossen werden; insbesondere bei großen Konzentrationen der Oxalat-Ionen.



### 2.4.3 EISEN(III)-GLUCONAT-KOMPLEXE

Gluconsäure und ihrer Alkalisalze sind durch sechs funktionelle Gruppen in der Lage, mit mehrwertigen Kationen sehr stabile Komplexe zu bilden. Das Vorhandensein von Carboxyl- und Hydroxyl-Gruppen in unmittelbarer Nachbarschaft ermöglicht die gleichzeitige Bindung eines Kations durch Carboxyl- und Hydroxyl-Gruppen. Infolge eines Entropiezuwachses sind Wechselwirkungen mit mehrzähligen Liganden thermodynamisch begünstigt. Mehrere Zentralatome können über Brückenliganden zu mehrkernigen Komplexen zusammengeschlossen werden. Die tatsächliche Konformation und Stabilität des Komplexes ist zusätzlich von einer Reihe anderer Faktoren wie der Wertigkeit des Zentral-Kations, dem pH-Wert, der Temperatur, der Metall- und Ligandenkonformation abhängig. ZAY *et al.* studierten Eisen(III)-gluconat-Komplexe mit einem UV-VIS-Spektralphotometer bei pH-Werten von 1,3 bis 3,3 [126]. Bei Ihrer Untersuchung variierten Sie die Konzentration der Eisen(III)-Ionen zwischen  $10^{-4}$  bis  $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  und der Gluconsäure zwischen  $10^{-5}$  bis  $10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ . Sie registrierten, neben der Bildung eines einkernigen 1:1-Komplexes, die Koordinierung von zwei Eisen(III)-Ionen durch ein Gluconat-Ion (L). Nach ZAY *et al.* betragen die Stabilitätskonstanten für die Eisen(III)-Komplexe  $\log K_{11} = 9,63$  und  $\log K_{21} = 19,08$ :



Die koordinierten Wassermoleküle wurden zur besseren Übersicht in den chemischen Gleichgewichten ausgelassen. Hierbei sind  $K_{11} = [\text{FeL}]/([\text{Fe}][\text{L}])$  und  $K_{21} = [\text{Fe}_2\text{L}]/([\text{Fe}]^2[\text{L}])$  die Stabilitätskonstanten des einkernigen beziehungsweise des zweikernigen Eisen(III)-gluconat-Komplexes. Voraussetzung für die Komplexbildung von Eisen(III)-Ionen ist nach ZAY *et al.* eine deprotonierte Carboxyl-Gruppe in diesem System. Es gibt keine weiteren Angaben zu einer Struktur der Eisen(III)-gluconat-Komplexe.

Nach PECSOK und SANDERA setzt die Gluconsäure bei einer Komplexbildung von Eisen(III)-Ionen die sekundäre  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\delta$ -Hydroxyl-Gruppe zur Koordinierung ein [119]. Bei einer Komplexbildung bei tiefen pH-Werten spaltet die Zuckersäure das Proton der  $\delta$ -Hydroxyl-Gruppe ab. Die  $\alpha$ - und  $\beta$ -Hydroxyl-Gruppe besitzen einen  $\text{p}K_{\text{S}}$ -Wert von 2,3. Diese deprotonieren mit zunehmenden pH-Wert. Die Carboxyl-Gruppe ist oberhalb von einem pH-Wert von 4 an einer Komplexbildung beteiligt. Sie weist nach PECSOK und SANDERA einen  $\text{p}K_{\text{S}}$ -

Wert von 4,0 auf [119]. SHEPHERD *et al.* beobachteten bei einer Eisen(III)-Chelatbildung eine Koordinierung der Eisen(III)-Ionen über die Carboxyl-Gruppe und den sekundären  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\delta$ -Hydroxyl-Gruppen des Gluconat-Ions auch unterhalb von einem pH-Wert von 4 [150].

#### 2.4.4 PHOTOLYSE VON EISEN(III)-GLUCONAT-KOMPLEXEN

Gluconsäure bildet in wässriger Lösung stabile Komplexe mit Eisen(III)-Ionen [119, 126, 150]. Dadurch werden die Bindungszustände der Eisen(III)-Spezies geändert und deren Photoreaktivität gesteigert [151]. Komplexe aus Eisen(III)-Ionen und Hydroxycarbonsäuren ( $[\text{Fe}^{3+}(\text{RCHOHCOO}^-)]^{2+}$ ) weisen bei Wellenlängen zwischen 300 und 400 nm größere Extinktionskoeffizienten auf als Eisen(III)-hydroxy-Komplexe [122]. In Abbildung 2.4.3 ist ein Absorptionsspektrum eines Eisen(III)-gluconat-Systems bei einem pH-Wert von 3 dargestellt. Die organischen Komplexe sind photochemisch reaktiv und erzeugen unter Belichtung Eisen(II)-Ionen,  $\text{CO}_2$  und Oxidationsprodukte der Hydroxycarbonsäuren [122].

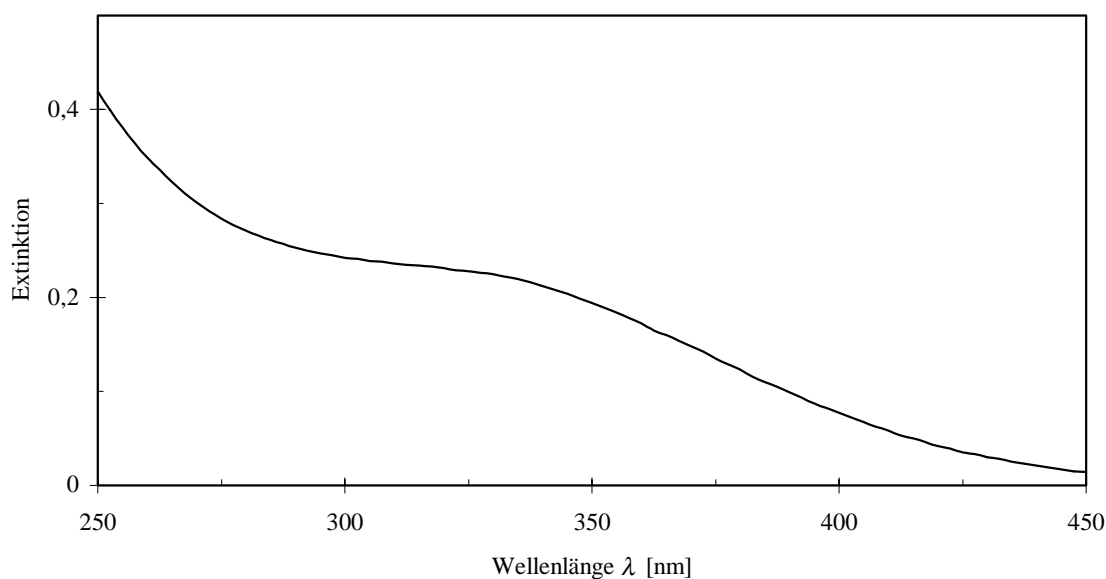
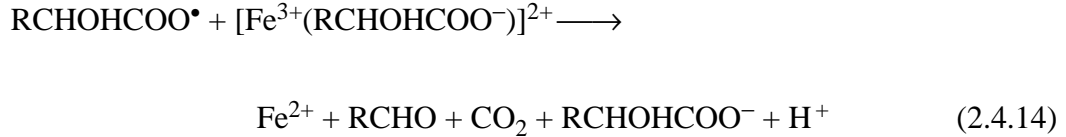
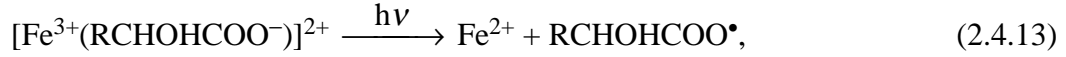


Abbildung 2.4.3: Extinktion eines Fe(III)-gluconat-Komplexes im Wellenlängenbereich von 250 bis 450 nm: 100  $\mu\text{M}$  Fe(III)-sulfat, 150  $\mu\text{M}$  Natriumgluconat, pH = 3.

Die primäre photochemische Reaktion ist eine intramolekulare Elektronenübertragung von einem organischen Anion auf ein  $\text{Fe}^{3+}$ -Ion. Dadurch wird ein Radikal der Hydroxycarbonsäure generiert. In einer sekundären Reaktion kann das organische Radikal einen nichtangeregten Eisen(III)-hydroxy-carbonsäure-Komplex zu den Endprodukten reduzieren. Der Ge-

samtprozess ist in den folgenden Reaktionsgleichungen nach BALZANI und CARASSITI schematisch dargestellt [122]:



Die erzeugten Eisen(II)-Ionen bilden mit Wasserstoffperoxid zusammen FENTONS-Reagenz und generieren reaktive Hydroxyl-Radikale und Eisen(III)-Ionen (Gleichung (1.2.15)).

## 2.5 PHOTOLYSE VON WASSERSTOFFPEROXID

Der primäre Reaktionsschritt bei einer Photooxidation mit Wasserstoffperoxid ist die Umwandlung von Wasserstoffperoxid zu reaktiven Hydroxyl-Radikalen. Eine direkte Photolyse von  $\text{H}_2\text{O}_2$  unter der Bildung von Hydroxyl-Radikalen erfolgt durch Absorption von elektromagnetischer Strahlung im UV-C-Wellenlängenbereich von  $\lambda \leq 280 \text{ nm}$  [152, 153]. Die folgende vereinfachte Gleichung kann für die Photolysereaktion von  $\text{H}_2\text{O}_2$  durch UV-Bestrahlung angenommen werden [152, 153]:



Die Quantenausbeute  $\Phi$  für diesen Prozesses liegt bei  $\Phi = 0,5$  [152]. Abbildung 2.5.1 zeigt den molaren Extinktionskoeffizienten  $\epsilon_\lambda$  von Wasserstoffperoxid in einem Wellenlängenbereich von 180 bis 300 nm nach MORGAN *et al.* [87].

Auf die Hydroxyl-Radikalbildung folgt die eigentliche Oxidation der Wasserinhaltsstoffe. Außer mit organischen Abwasserinhaltsstoffen können die erzeugten Hydroxyl- und Perhydroxyl-Radikale mit Wasserstoffperoxid reagieren:



Die Bruttoreaktionsgleichung lautet folglich:



Bei hohen Hydroxyl- und Perhydroxyl-Radikalkonzentrationen oder bei geringer Substratkonzentration im Abwasser treten darüber hinaus verstärkt Rekombinationsreaktionen auf:



Nach TAIN ist die Geschwindigkeit der Wasserstoffperoxid-Transformation zu Hydroxyl-Radikalen von der Wasserstoffperoxid-Konzentration und vom Wellenlängenbereich des einstrahlten UV-Lichtes abhängig [154].

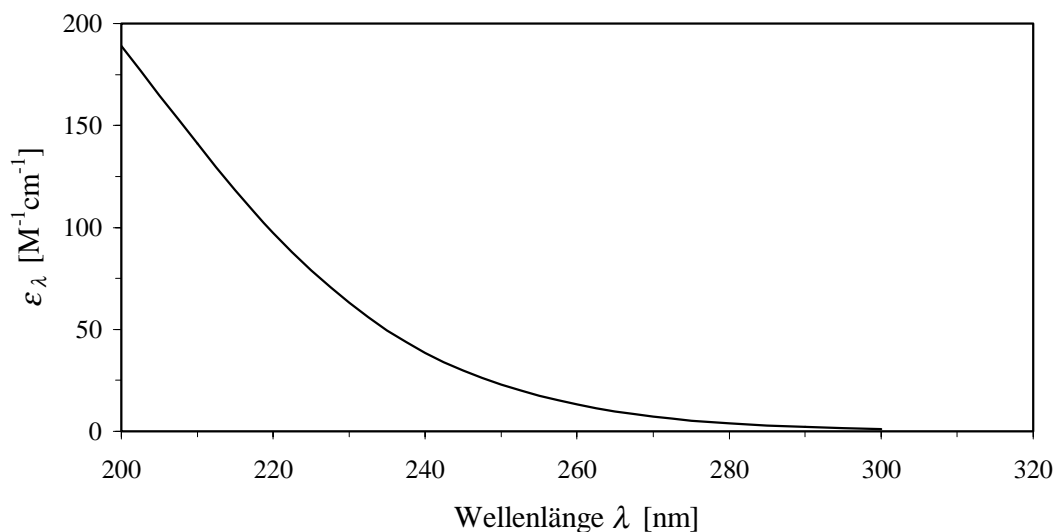


Abbildung 2.5.1: Molarer Extinktionskoeffizient  $\epsilon_\lambda$  von  $\text{H}_2\text{O}_2$  nach MORGAN *et al.* [87].

Hg-Niederdruckstrahler besitzen den höchsten Wirkungsgrad aller UV-C-Strahlenquellen [72]. Sie setzen ca. 40% der aufgenommenen Leistung in UV-C-Strahlung um. Bei der Emissionswellenlänge von 254 nm beträgt der molare Extinktionskoeffizient von Wasserstoffperoxid  $\epsilon_{254} = 20 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  [63]. Demnach müssen bei der chemischen Nassoxidation mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  und UV-Bestrahlung hohe Dosiermengen an Wasserstoffperoxid eingesetzt werden, damit ausreichend Hydroxyl-Radikale für die Oxidation von Nitroaromaten entstehen können. Liegt eine zu hohe Konzentration an Wasserstoffperoxid vor, so reagieren die gebildeten Hydroxyl-

und Perhydroxyl-Radikale verstärkt mit Wasserstoffperoxid (Gleichung (2.5.1) und (2.5.2)) und nicht mit den Nitroaromaten. Diese auftretenden Neben- und Rekombinationsreaktionen (Gleichung (2.2.4) und (2.5.4)) der Hydroxyl- und Perhydroxyl-Radikale bewirken einen hohen Energieeinsatz bei einer Oxidation mit Wasserstoffperoxid. Daher ist zur Optimierung der Betriebskosten eine ökonomische Dosierung des Wasserstoffperoxids notwendig.

ANDREWS ermittelte einen optimalen Konzentrationsbereich zwischen  $c(\text{H}_2\text{O}_2) = 0,05\%$  -  $0,1\%$  bei der Photooxidation von 2,4,6-Trinitrotoluol mit Wasserstoffperoxid [155]. Oberhalb von  $c(\text{H}_2\text{O}_2) = 0,5\%$  tritt eine inhibierende Wirkung auf. Außerdem nimmt der 2,4,6-Trinitrotoluol-Abbau und die TOC-Abnahme bei extrem niedrigen pH-Werten ab, da die Stabilität des Wasserstoffperoxids zunimmt [155]. Bei einem pH-Bereich oberhalb von 4 registrierte ANDREWS keine charakteristische Abhängigkeit vom pH-Wert [155].

Einige Untersuchungen zum photolytischen Abbau von 2,4,6-Trinitrotoluol und anderen Nitroaromaten in Gegenwart von Wasserstoffperoxid sind in Tabelle 2.5.1 zusammengestellt.

Tabelle 2.5.1: Photooxidation ausgewählter Nitroaromaten mit Wasserstoffperoxid.

Nitroaromat	Literatur
2,4,6-Trinitrotoluol	[66, 81, 83, 85, 86, 88, 155]
2,4-Dinitrotoluol	[81, 89, 90]
2,6-Dinitrotoluol	[81]
Mononitrobenzol	[91-94]
2,4-Dinitrophenol	[91, 92]
2-Nitrophenol	[91, 92]
4-Nitrophenol	[91, 92]

## 2.6 PHOTOLYSEREAKTIONEN NITROAROMATISCHER VERBINDUNGEN

Die Absorption von Licht ausreichender Energie versetzt ein organisches Molekül in einen elektronisch angeregten Zustand ( $S_1^*$ ). Ein angeregtes Schadstoffmolekül kann photochemische Reaktionen eingehen und Folgeprodukte bilden oder durch verschiedene strahlende und strahlungslose physikalische Prozesse in seinen elektronischen Grundzustand ( $S_0$ ) zurückkehren.

In Abbildung 2.6.1 sind in einem vereinfachten JABLONSKI-Termschema die Desaktivierungswege photochemisch angeregter organischer Moleküle dargestellt [156]. Die meisten organischen Schadstoffmoleküle befinden sich vor einer photochemischen Anregung im Singulett-Grundzustand ( $S_0$ ). Die Elektronen der Moleküle liegen im selben Orbital mit antiparallel ausgerichteten Spin vor.

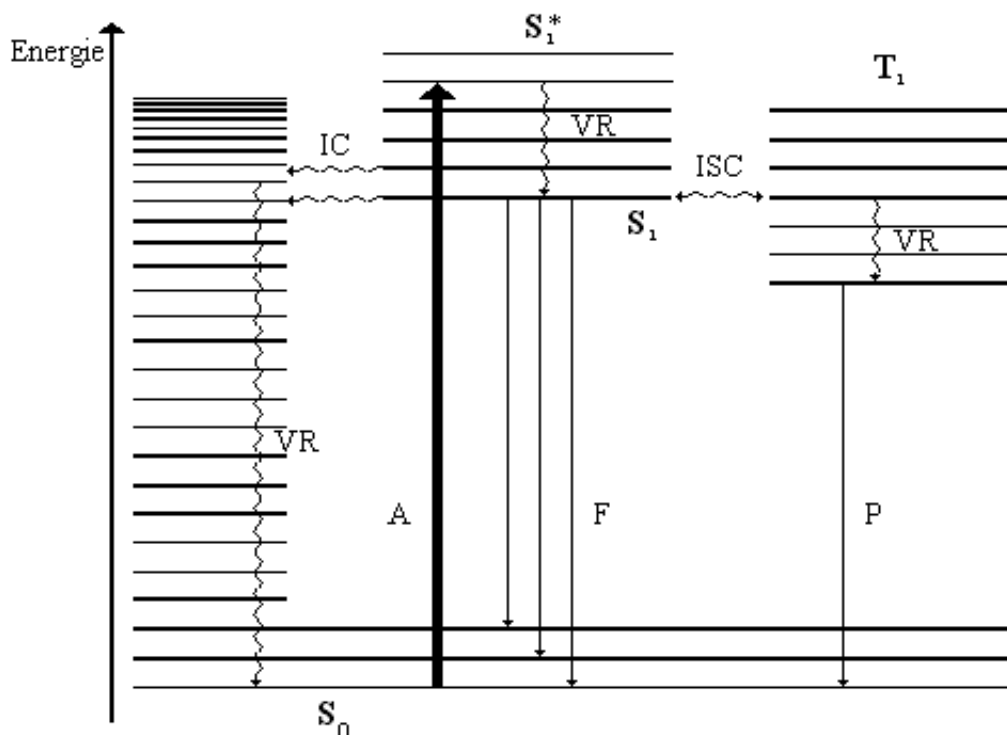


Abbildung 2.6.1: Vereinfachtes Jablonski-Diagramm: A = Absorption, Anregung, F = Fluoreszenz, P = Phosphoreszenz, VR = Vibrationsrelaxation, IC = innere Umwandlung (Internal Conversion), ISC = Interkombination (Intersystem Crossing).

Ein Molekül wird beim Anregungsprozess zunächst unter Erhalt der Multiplizität in einen schwingungsangeregten Singulett-Zustand ( $S_1^*$ ) übergehen. Nach der Aufnahme der Anregungsenergie besetzt ein Elektron ein höheres Elektronenorbital. Durch den Absorptionsprozess überschüssig vorhandene Schwingungsenergie gibt das Moleküle unter Übergang in den

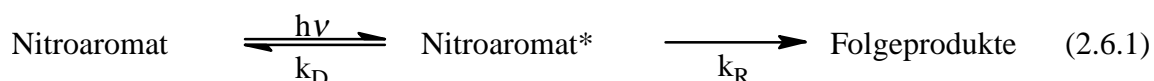
$S_1$ -Zustand an die Umgebung ab. Diese thermische Gleichgewichtseinstellung elektronisch angeregter Moleküle wird als Relaxation bezeichnet. Die sogenannten Primärprozesse sind damit abgeschlossen.

Ein Schadstoffmolekül kann aus einem  $S_1$ -Zustand auf strahlungslosem Wege in den elektronischen Grundzustand zurückkehren. Die elektronische Anregungsenergie wird zunächst durch innere Umwandlung (IC) in Schwingungsenergie des  $S_0$ -Zustandes transformiert. Das angeregte Molekül erreicht die niedrigen Schwingungszustände durch Vibrationsrelaxation. Die Energie wird durch Stoßprozesse mit der Umgebung freigesetzt. Das photochemisch angeregte Molekül erreicht den Grundzustand auch durch eine Emission der gespeicherten Energie in Form von Fluoreszenz.

Ein weiterer Desaktivierungsprozess des angeregten Zustandes verläuft unter Spinumkehr eines angeregten Elektrons. Das Substratmolekül wechselt durch diese Interkombinationsübergänge (ISC) vom  $S_1$ -Zustand unter einer Multiplizitätsänderung in einen Triplett-Zustand ( $T_1^*$ ) über. In den elektronischen Grundzustand gelangt das angeregte Molekül entweder strahlungslos oder durch Phosphoreszenz.

Viele verschiedene Wasserinhaltsstoffe wirken als Löscher (Quencher) elektronisch angeregter Zustände. Die Wahrscheinlichkeit einer photochemischen Reaktion eines Schadstoffmoleküls wird dadurch vermindert [93]. In nicht entlüfteten Lösungen tritt Sauerstoff häufig als sehr effektiver Quencher gegenüber einem angeregten Singulett- und Triplett-Zustand auf [157].

Bei einer direkten photolytischen Abwasseraufbereitung wird eine Transformation des organischen Schadstoffes durch eine Anregung mit Licht bewirkt. In der Regel absorbieren Nitroaromaten Licht sehr stark im UV-C-, schwächer im UV-B- und im UV-A-Bereich des elektromagnetischen Wellenspektrums. Einige dieser Aromaten absorbieren auch im kurzwelligen Spektralbereich des sichtbaren Lichtes. Nach dem Anregungsprozess können Reaktionen an einer Nitro-Gruppe oder am aromatischen System des Nitroaromaten auftreten und zur Bildung von Folgeprodukten führen. Im Reaktionsschema (Gleichung 2.6.1) symbolisiert  $k_R$  die Geschwindigkeitskonstante für die Reaktion zu Folgeprodukten bei einer Photolyse von Nitroaromaten. Die Geschwindigkeitskonstante  $k_D$  beinhaltet alle übrigen Desaktivierungsprozesse des angeregten Zustandes der nitroaromatischen Verbindungen.



Das Verhältnis der beiden Geschwindigkeitskonstanten zueinander ist substanzspezifisch und wellenlängenabhängig. Die verschiedenen chemischen Reaktionen angeregter Nitroaromaten sind in Tabelle 2.6.1 zusammenstellt.

Bei längerer Lagerung unter Lichteinwirkung färben sich die farblosen bis hellgelblichen Kristalle des 2,4,6-Trinitrotoluols langsam braun und deren Lösungen rot. Da verfärbte Kristalle des 2,4,6-Trinitrotoluols als minderwertig gelten, sensibler gegenüber Schlag und somit wesentlich riskanter im Gebrauch sind, war diese photochemische Aktivität sehr früh Gegenstand von Untersuchungen [158-161]. In den letzten Jahren sind eingehende Studien der Photolyseprodukte des 2,4,6-Trinitrotoluols und anderen Nitroaromaten dokumentiert worden [83, 85, 91, 92, 94, 107, 162-186].

Tabelle 2.6.1: Zusammenstellung chemischer Reaktionen angeregter Nitroaromaten [187].

Reaktionen der Nitro-Gruppe	Reaktionen am aromatischen Ring
Elektrontransfer	Photosubstitution
intramolekular	
intermolekular	
Wasserstofftransfer	Photocycloaddition
intramolekular	
intermolekular	
Photocycloaddition	Säure-Base-Dissoziation
intramolekular	
intermolekular	
Nitro-Nitrit-Umlagerung	
Photosubstitution	

Eine Literaturübersicht geben LAYTON *et al.* [22]. Bei der Photolyse von Nitroaromaten in sauerstoffhaltigen wässrigen Lösungen entstehen komplexe Gemische unterschiedlicher Verbindungen. Der größte Teil dieser Produkte ist unbekannt. KAPLAN *et al.* identifizierten weniger als die Hälfte der gebildeten Photoprodukte des 2,4,6-Trinitrotoluols. Über diese Verbin-



dungen liegen geringe Informationen über die Toxizität vor. Die Tabelle 2.6.2 gibt einen Überblick der identifizierten Photoprodukte des 2,4,6-Trinitrotoluols. Viele dieser Verbindungen sind stabiler und toxischer als 2,4,6-Trinitrotoluol.

ANDREWS und OSMON beobachteten nach einer sechstägigen Bestrahlung mit UV-C-Licht eine teilweise Zerstörung des aromatischen Rings und eine 17%ige Transformation des 2,4,6-Trinitrotoluols zu CO<sub>2</sub> [80]. KEARNY *et al.* stellten 1,3,5-Trinitrobenzol, 3,5-Dinitrophenol, 3,5-Dinitrocatechol, 3,5-Dinitrohydrochinon und Oxalsäure als Photolyseprodukte des 2,4,6-Trinitrotoluols fest [188]. In der kontinuierlich mit Sauerstoff begasten Lösungen wurde der Benzolring innerhalb einer halben Stunde fast komplett zerstört.

BURLINSON *et al.* berichten über eine unterschiedliche Zusammensetzung des Produktgemisches beim Photoabbau von 2,4,6-Trinitrotoluol in Abhängigkeit vom pH-Wert der bestrahlten Lösungen [165]. Im sauren bis neutralem pH-Bereich zwischen 3,6 und 7,4 wurden 2-Amino-4,6-dinitrobenzoesäure, 2,4,6-Trinitrobenzaldehyd und 4,6-Dinitroanthranil als häufigste Photoprodukte identifiziert. Beim Photoabbau im alkalischen Milieu bei einem pH-Wert von 8 konnten 1,3,5-Trinitrobenzol, Trinitrobenzaldehyd und Trinitrobenzylalkohol als die Hauptprodukte identifiziert werden, und bei einem pH-Wert von 11 war 1,3,5-Trinitrobenzol das einzige Transformationsprodukt. Nitroaromatische Photolyseprodukte werden photochemisch umgesetzt. Dadurch entsteht eine unüberschaubare große Anzahl von Verbindungen. Aus 2,4,6-Trinitrobenzylalkohol wird photochemisch das korrespondierende Aldehyd und dessen Photolyseprodukte gebildet und der photolytische Abbau von 2,4,6-Trinitrobenzaldehyd führt hauptsächlich zu 2-Nitroso-4,6-dinitrobenzoesäure [165, 168]. Beim 2-Amino-4,6-Dinitrotoluol konnte Dinitroindazol als Photolyseprodukt identifiziert werden. 4-Amino-2,6-dinitrobenzaldehyd und 4-Amino-6-nitroanthranil entstehen beim Photoabbau von 4-Amino-2,6-Dinitrotoluol [165]. Das 2,4-Dinitrotoluol reagiert photochemisch hauptsächlich zu 2,4-Dinitrobenzaldehyd, 2,4-Dinitrobenzoesäure, 2-Amino-4-nitrobenzaldehyd, 2-Amino-4-nitrobenzoesäure sowie zu zwei Azoxybenzolen [163]. Als Produkte des Photoabbau von 2,6-Dinitrotoluol konnten monocyclische aromatische Verbindungen mit Aldehyd-, Säure-, Nitroso- und Oxim-Gruppen charakterisiert werden. Azo- und Azoxy-Dimere sowie Polymere wurden ebenfalls bei der Untersuchung nachgewiesen [166].

Tabelle 2.6.2: Literaturübersicht: Photolyseprodukte des 2,4,6-Trinitrotoluols.

Produkt	Literatur
2,4,6-Trinitrobenzylalkohol	[162, 165, 168, 188]
2,4,6-Trinitrobenzaldehyd	[162, 165, 168]
2,4,6-Trinitrobenzoesäure	[168]
1,3,5-Trinitrobenzol	[168]
3,5-Dinitrophenol	[168]
3,5-Dinitrocatechol	[188]
3,5-Dinitrohydrochinon	[188]
3-Hydroxy-4-nitro-2,6-dinitrosobenzylalkohol	[161, 165]
4-Amino-2,6-Dinitrotoluol	[80]
2-Amino-4,6-dinitrobenzoesäure	[168]
3,5-Dinitroanilin	[107]
2,4,6-Trinitrobenzonitril	[168]
2,2'-Dicarboxy-3,3',5,5'-tetranitroazobenzol	[168]
2,2'-Dicarboxy-3,3',5,5'-tetranitroazoxybenzol	[168]
2,-Carboxy-3,3',5,5'-tetranitroazoxybenzol	[168]
2,2',6,6'-Tetranitro-4,4'-azoxytoluol	[162]
2,2',4,4'-Tetranitro-6,6'-azoxytoluol	[162]
2,4'-Dimethyl-3,3',5,5'-tetranitro-azoxybenzol	[162]
2',4-Dimethyl-3,3',5,5'-tetranitro-azoxybenzol	[162]
2,4,6-Trinitrobenzaldoxim	[162]
4,6-Dinitro[1,2]benzisoxazol	[162]
4,6-Dinitroanthranil	[168]
N-(2-Carboxy-3,5-dinitrophenyl)-2,4,6-trinitrobenzamid	[168]
Oxalsäure	[188]

Nitroaromaten absorbieren Licht in einem Wellenlängenbereich von  $\lambda \geq 300$  nm. In Abbildung 2.6.2 sind die UV/VIS-Absorptionsspektren einiger Nitroaromaten in wässriger Lösung bei einem pH-Wert von 3 und einer Konzentration von  $c(\text{Nitroaromaten}) = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  im Wellenlängenbereich zwischen  $\lambda = 300 - 400$  nm dargestellt.

Im Falle einer photochemischen Oxidation mit UV-A-Strahlung wird ein Großteil der absorbierten elektromagnetischen Wellen durch die Nitroaromaten aufgenommen. Durch diesen

inneren Filtereffekt stehen weniger Photonen für eine photochemische Bildung von Hydroxyl-Radikalen zur Verfügung.

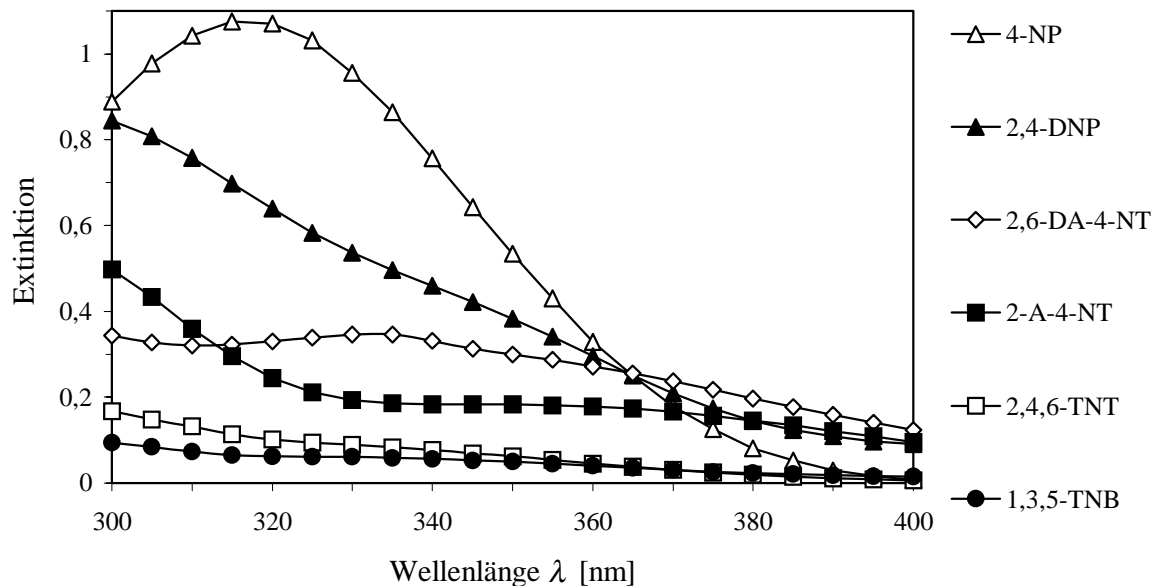


Abbildung 2.6.2: UV/VIS-Absorptionsspektren:  $c(\text{Nitroaromaten}) = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 3$ . Nitroaromaten: 4-NP (4-NP), 2,4-DNP (2,4-Dinitrophenol), 2,6-DA-4-NT (2,6-Diamino-4-Nitrotoluol), 2-A-4-NT (2-A-4-Nitrotoluol), 2,4,6-TNT (2,4,6-Trinitrotoluol), 1,3,5-Trinitrobenzol).

Die oxidative Transformation von gut absorbierenden Verbindungen durch Hydroxyl-Radikale wird dadurch inhibiert. In Anwesenheit von Wasserstoffperoxid bei der Photolyse mit UV-Licht schlägt LIPCZYNSKA-KOCHANY einen Mechanismus der Energieübertragung zur indirekten photochemischen Erzeugung von Hydroxyl-Radikalen vor. Neben einer direkten photochemischen Anregung wird die Sensibilisierung des Wasserstoffperoxids diskutiert. Die Übertragung der Anregungsenergie von einem angeregten Nitroaromaten ( $\text{ArNO}_2^*$ ) auf Wasserstoffperoxid sollte zur Bildung von Hydroxyl- und Perhydroxyl-Radikalen ausreichen [91]. In Abbildung 2.6.3 ist eine indirekte photochemische Bildung durch den Mechanismus der Energieübertragung von Hydroxyl- und Perhydroxyl-Radikalen dargestellt.

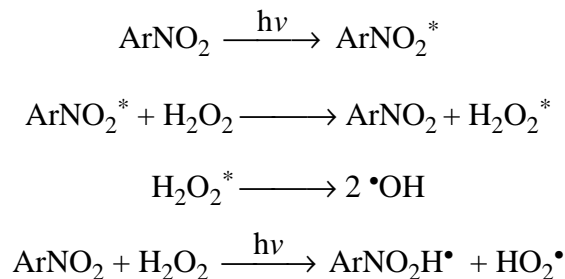


Abbildung 2.6.3: Reaktions-Schema: Energieübertragung unter Bildung von Hydroxyl- oder Perhydroxyl-Radikalen [91].

## 2.7 OXIDATION VON NITROAROMATEN DURCH HYDROXYL-RADIKALE

Hydroxyl-Radikale transformieren die meisten Nitroaromaten sehr schnell [46, 84, 85, 189]. Beim Bestrahlen von 2,4,6-Trinitrotoluol-Lösungen mit pH-Werten zwischen 3 und 11 mit Wellenlängen von  $\lambda \geq 250$  nm in Gegenwart von photochemisch erzeugten Hydroxyl-Radikalen wurden in 30 Minuten etwa 80% des Nitroaromaten umgewandelt [85]. Hiervon wurden über 10 % als 1,3,5-Trinitrobenzol identifiziert. ANDREWS und OSMON registrierten bei der Belichtung von 2,4,6-Trinitrotoluol im Wellenlängenbereich zwischen  $\lambda = 240 - 260$  nm eine Mineralisierung des Substrats [81]. Bei einem Photoabbau unter Belichtung mit einer 450 W Quecksilbermitteldrucklampe in Anwesenheit von photochemisch generierten Hydroxyl-Radikalen ist eine vollständige Mineralisierung auch für 2,4-Dinitrotoluol durch HO nachgewiesen worden [89, 90]. Die Methylgruppe des Nitrotoluols wird schrittweise zur Carboxyl-Gruppe oxidiert, anschließend als Kohlendioxid abgespalten und so 1,3-Dinitrotoluol gebildet (Abbildung 2.7.1). Der generierte Nitroaromat wird hydroxyliert und zu verschiedenen Hydroxynitrobenzol-Derivaten transformiert. Weiterhin führt ein elektrophiler Angriff auf das aromatische Systems zum Ringbruch. Unter kontinuierlicher Oxidation werden die gebildeten Carbonsäuren und Aldehyde zu Kohlendioxid, Wasser und Salpetersäure umgewandelt.

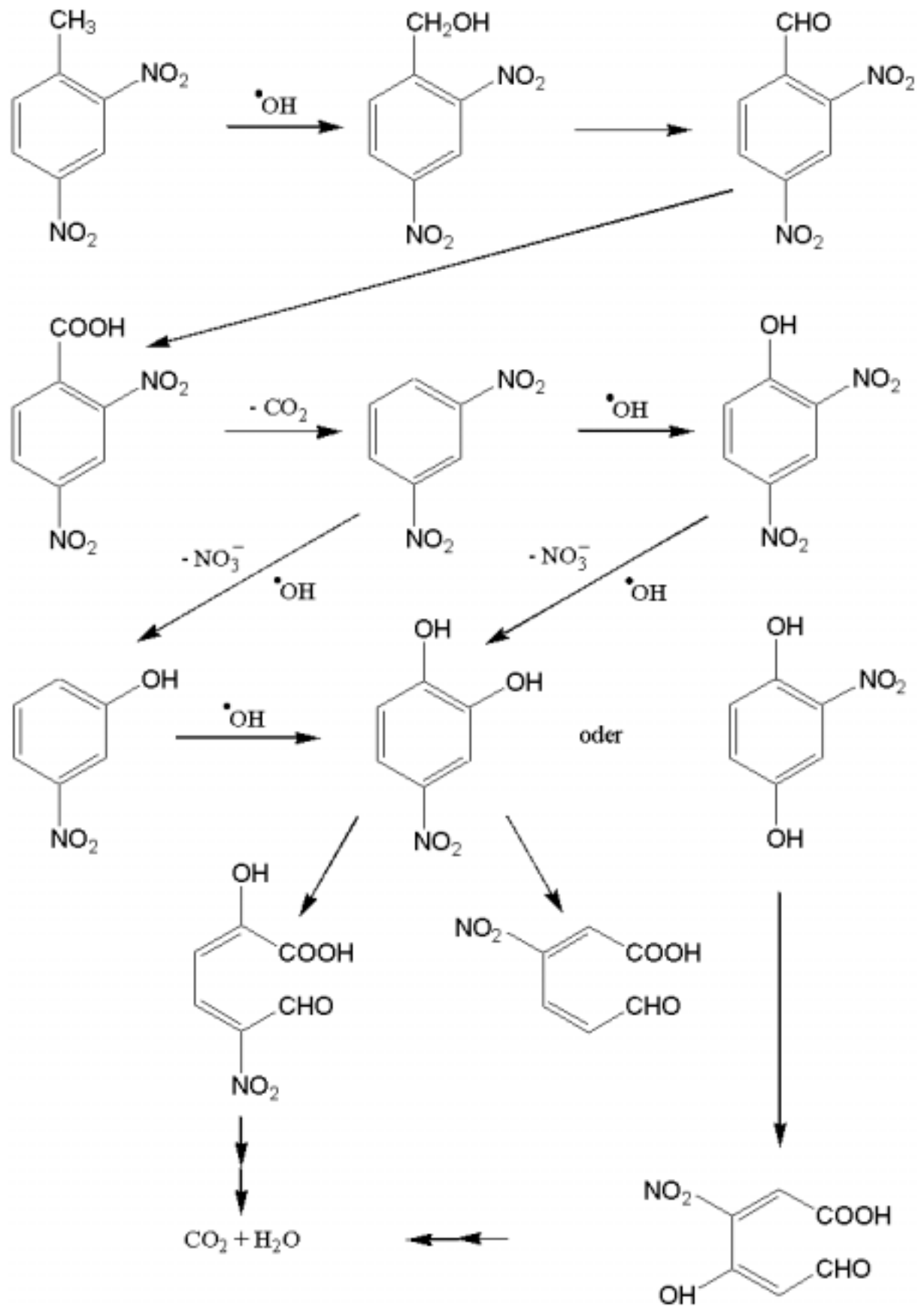


Abbildung 2.7.1: Oxidation von 2,4-Dinitrotoluol durch Hydroxyl-Radikale [90].

In der folgenden Tabelle sind die Oxidationsprodukte einiger Nitroaromaten bei einer UV-Oxidation mit Wasserstoffperoxid zusammengestellt.

Tabelle 2.7.1: Transformationsprodukte einiger Nitroaromaten bei einer UV-Oxidation mit Wasserstoffperoxid.

Edukt	Produkte	Literatur
2,4,6-Trinitrotoluol	1,3,5-Trinitrobenzol	[80, 81, 210]
2,4-Dinitrotoluol	2,4-Dinitrobenzylalkohol	[89, 90]
	2,4-Dinitrobenzaldehyd	
	2,4-Dinitrobenzoesäure	
	1,3-Dinitrobenzol	
	2,4-Dinitrophenol	
	3-Nitrophenol	
	2-Hydroxymaleinsäure	
	Maleinsäure	
	Glyoxal	
	Glyoxylsäure	
	Oxalsäure	
Mononitrobenzol	2-Nitrophenol	[91, 92, 94]
	3-Nitrophenol	
	4-Nitrophenol	
4-Nitrophenol	1,2,4-Trihydroxybenzol	[99]
	2-Hydroxybenzochinon	
	Hydroxychinon	
	p-Benzochinon	
	4-Nitrocatechol	

In Tabelle 2.7.2 ist eine Auswahl von Publikationen zur Transformation von Nitroaromaten mit der Photo-FENTON-Reaktion zusammengestellt. Für eine Transformation von 2,4,6-Trinitrotoluol durch eine Photo-FENTON-Reaktion ermittelte SIEBERS [85] die höchsten Quantenausbeuten bei einem pH-Wert von 3. Die Versuche erfolgten unter Belichtung mit UV-Licht im Wellenlängenbereich von  $\lambda = 300 - 400$  nm und bei pH-Werten zwischen 3 und 7.

Tabelle 2.7.2: Nitroaromatenabbau mit einer Photo-FENTON-Reaktion.

Nitroaromat	Literatur
2,4,6-Trinitrotoluol	[84, 85, 191]
1,3,5-Trinitrobenzol	[84, 86]
2,4-Dinitrotoluol	[191]
2,6-Dinitrotoluol	[191]
2-Nitrotoluol	[191]
4-Nitrotoluol	[191]
2-Amino-4,6-Dinitrotoluol	[192]
4-Amino-2,6-Dinitrotoluol	[192]
2,6-Diamino-4-Nitrotoluol	[192]
2,4-Diamino-6-Nitrotoluol	[192]
Mononitrobenzol	[91-93]
2,4-Dinitrophenol	[91-93]
2-Nitrophenol	[91-93]
4-Nitrophenol	[91-93, 99]

Bei einer Konzentration von Wasserstoffperoxid von 19,6 mM hatte eine Verdopplung der Eisen(III)-sulfat-Konzentration von 0,1 mM auf 0,2 mM keinen großen Einfluss auf die Anfangsreaktionsgeschwindigkeit, da bei diesen Konzentrationen des Wasserstoffperoxids eine Regeneration der Eisen(III)-Spezis schnell erfolgt. Bei weiteren Untersuchungen mit der Photo-FENTON-Reaktion konnte SIEBERS 2,4,6-Trinitrotoluol innerhalb von 10 min bis zu 92% und 1,3,5-Trinitrobenzol bis zu 36% umwandeln [85]. Hierbei wurden die Photo-FENTON-Reaktion in einem Wellenlängenbereich von  $\lambda = 254 - 560$  nm durchgeführt. Für 2,4,6-Trinitrotoluol konnte keine eindeutige Abhängigkeit vom pH-Wert festgestellt werden, da neben der Photo-FENTON-Reaktion auch eine direkte Photolyse des Nitroaromaten erfolgt.

LIPCZYNSKA-KOCHANY registrierte bei Abbauversuchen von Mononitrobenzol, 2-Nitrophenol, 4-Nitrophenol und 2,4-Dinitrophenol durch eine Photo-FENTON-Reaktion eine Abhängigkeit der Transformationsgeschwindigkeit von der elektronischen Struktur des Grund- und des angeregten Zustandes der Nitroaromaten [91, 92].

Bei einem elektrophilen Angriff von Hydroxyl-Radikalen auf die Nitroaromaten [190] wirkt die Nitro-Gruppe aufgrund ihres elektronenziehenden Charakters als Akzeptorsubstituent stark desaktivierend. Die Hydroxy-Gruppe weist ebenfalls einen negativen induktiven Effekt auf, aber durch die freien Elektronenpaare des Sauerstoffs verfügt dieser Donorsubstituent

über eine nucleophile Potenz. Die freien p-Elektronen können über das  $\pi$ -Elektronensystem delokalisiert werden und erhöhen die Elektronendichte am aromatischen Kern. Dieser +M-Effekt überwiegt den -I-Effekt. Die Hydroxy-Gruppe erhöht die Basizität des Benzolkerns und eine elektrophile Reaktion tritt leichter ein. Im angeregten Zustand ist die Azidität der Phenole gesteigert. Die Basizität des aromatischen Kern nimmt noch mehr zu und ein elektrophiler Angriff auf den Benzolkern wird durch den angeregten Zustand gefördert.

LI *et al.* untersuchten den Abbau von Mononitrotoluolen, Dinitrotoluolen und 2,4,6-Trinitrotoluol durch eine UV-katalysierte FENTON-Reaktion [191]. In der Untersuchung konnte mit einer lichtunterstützten FENTON-Reaktion über 90 % des vorliegenden Trinitrotoluols bei einer 6 bis 8 stündigen Behandlung mineralisiert werden. Nach LI *et al.* beeinflusst die Anzahl und Position der Nitro-Gruppen am aromatischen Ring die Geschwindigkeit der Oxidationsreaktion von Nitroaromaten mit Hydroxyl-Radikalen: 2-Nitrotoluol > 4-Nitrotoluol > 2,4-Dinitrotoluol > 2,6-Dinitrotoluol > 2,4,6-Trinitrotoluol. Die stark elektronenanziehenden Nitro-Gruppen vermindern die Reaktivität des aromatischen Systems gegenüber eines elektrophilen Angriffs des Hydroxyl-Radikals.

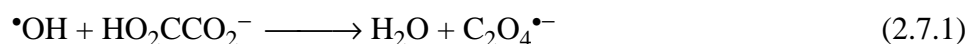
Höhere Oxidationsgeschwindigkeiten des 2-Nitrotoluol im Vergleich zum 4-Nitrotoluol werden durch sterische Wechselwirkungen bewirkt [191]. Die Nitro-Gruppe des 2-Nitrotoluol tritt beim Schwingen aus der Ringebene mit der benachbarten Methyl-Gruppe in sterische Wechselwirkung. Hieraus resultiert eine Abnahme der Resonanzstabilisierung des aromatischen Systems. Eine Destabilisierung erhöht die Reaktivität des aromatischen Kerns gegenüber einer elektrophilen Reaktion mit Hydroxyl-Radikalen. Bei den Nitrotoluolen kann ein Angriff des Hydroxyl-Radikals auch an der Methyl-Gruppe erfolgen. Die Oxidation der Methyl-Gruppe des 2,6-Dinitrotoluol durch Hydroxyl-Radikale wird durch die beiden Nitro-Gruppen in direkter Nachbarschaft am Benzolring zur Methyl-Gruppe sterisch gehindert. Hieraus resultiert nach LI *et al.* eine geringere Reaktivität des 2,6-Dinitrotoluols im Vergleich zum 2,4-Dinitrotoluols gegenüber einer Oxidation mit Hydroxyl-Radikalen [191].

SCHMIDT und BUTTE studierten in wässriger Lösung einen photokatalytischen Abbau von 2-Amino-4,6-dinitro-, 4-Amino-2,6-dinitro-, 2,6-Diamino-4-nitro- und 2,4-Diamino-6-Nitrotoluol in Gegenwart von Wasserstoffperoxid und  $\text{Fe}^{2+}$ -Ionen [192]. Eine Photo-FENTON-Reaktion mit Aminonitrotoluolen führt zu einer schnellen und vollständigen Transformation des Substrats. Bei einer Bestrahlung der Aminoverbindungen mit einem Hg-Hochdruckbrenner (OMNILAB TQ 150) wird der chemische Sauerstoffbedarf innerhalb von 5 h signifikant ver-



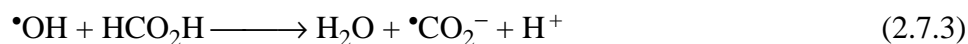
ringert. Die Transformationsgeschwindigkeit wird durch die Anzahl der Amino- oder der Nitro-Gruppen und durch die Struktur der Substratmoleküle bestimmt. Diaminonitrotoluole werden schneller umgewandelt als Monoaminodinitrotoluole. Nitroaromaten mit einer Amino-Gruppe in para-Stellung werden im Vergleich zu Substratmolekülen mit einer Amino-Gruppe in ortho-Position zur Methyl-Gruppe wesentlich schneller transformiert. Eine Photooxidation der Methyl-Gruppe, eine Desaminierung und Abspaltung der Nitro-Gruppen findet beim photokatalytischen Abbau bei den Nitroaromaten statt. Benzaldehyd wird als Hauptprodukt bei der oxidativen Transformation der eingesetzten Nitroverbindungen identifiziert. Eine direkte Photolyse von ortho-substituierten Nitrotoluolen, die mindestens ein H-Atom in der Methyl-Gruppe besitzen, erzeugt durch eine intramolekulare H-Abstraktion die Bildung eines aci-quinoid Intermediates. Dieses Intermediat ist ziemlich stabil und wird nicht von Hydroxyl-Radikalen angegriffen [192]. Daraus resultiert eine schneller photooxidative Umwandlung von 2,6-Diamino-4-Nitrotoluol (eine para-Nitro-Gruppe) als von 2,4-Diamino-6-Nitrotoluol (eine ortho-Nitro-Gruppe) und schnellere Transformierung von 2-Amino-4,6-Dinitrotoluol (eine ortho- und eine para-Nitro-Gruppe) als von 4-Amino-2,6-Dinitrotoluol (zwei ortho-Nitro-Gruppen).

Nach HUSTON *et al.* reagieren Hydroxyl-Radikale mit Oxalsäure ( $\text{HO}_2\text{CCO}_2^-$ ) [149]. Bei einem pH-Wert von 3 beträgt die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante  $k = 3,2 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  [193] (Gleichung 2.7.1). Dabei entstehen Oxalyl-Radikale ( $\text{C}_2\text{O}_4^{\bullet-}$ ), die in einer Reaktion erster Ordnung ( $k = 2 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$ ) [194] zu Kohlendioxid und Carboxylat-Radikalen ( $^{\bullet}\text{CO}_2^-$ ) zerfallen (Gleichung 2.7.2).

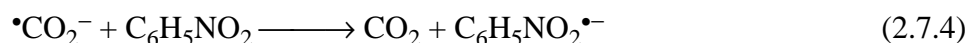


Der Zerfallsprozess ist so schnell, dass eine direkte Reaktion der  $\text{C}_2\text{O}_4^{\bullet-}$ -Radikale mit in millimolaren Konzentrationen vorhandenen organischen Substrat zu vernachlässigen ist [149].

ISELL *et al.* berichten über einen schrittweisen Abbau von Gluconsäure durch Hydroxyl-Radikale und Luftsauerstoff zu Ameisensäure [195, 196]. Unter Abspaltung von  $\text{CO}_2$  und Wasser entstehen 5 mol Ameisensäure ( $\text{HCO}_2\text{H}$ ) pro mol Gluconsäure [196]. Hydroxyl-Radikale oxidieren Ameisensäure und bilden Carboxylat-Radikale ( $^{\bullet}\text{CO}_2^-$ ) (Gleichung (2.7.3)) [149].

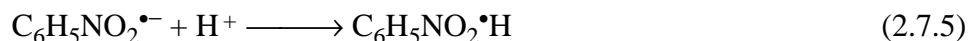


Im Idealfall entstehen bei der Oxidation von einem Mol Gluconsäure etwa fünf Mol Ameisensäure und daraus ebenso viele Carboxylat-Radikale. Im Gegensatz zur Oxalsäure reagiert Gluconsäure mit  $\text{HO}_2^\bullet$ -Radikalen und generiert  $^\bullet\text{CO}_2^-$ -Radikale [197]. Gelöster Luftsauerstoff tritt als Radikalfänger gegenüber den gebildeten Oxalyl- und Carboxylat-Radikalen auf (Gleichung (2.4.8) und (2.4.10)[149]). Carboxylat-Radikale sind starke Reduktionsmittel ( $E^0 = -1,9 \text{ V}$  gegen NHE [148]). Nitroaromatische Verbindungen nehmen leicht Elektronen von  $^\bullet\text{CO}_2^-$ -Radikalen auf und bilden Ein-Elektronen-Addukte [198]. Nitrobenzole ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ ) werden zu den entsprechenden Radikal-Anionen ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2^{\bullet-}$ ) reduziert (Gleichung 2.7.4) [199].

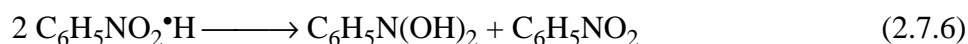


JAGANNADHAM und STEEKEN geben für eine Reaktion von 1,4-Dinitrobenzol mit  $^\bullet\text{CO}_2^-$  eine Geschwindigkeitskonstante von  $k = 2,1 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  an [199].  $\alpha$ -Hydroxyalkyl-Radikale reduzieren Nitrobenzole [199].  $^\bullet\text{CO}_2^-$ -Radikale weisen ein größeres Reduktionspotential als einige  $\alpha$ -Hydroxyalkyl-Radikale auf [148]. Schwarz und Dobson geben beispielsweise ein Standardreduktionspotential für Ethanol-Radikale ( $\text{CH}_3^\bullet\text{CHOH}$ ) mit  $E^0 = -1,25 \text{ V}$  (gegen NHE) an [148]. Das  $\text{CH}_3^\bullet\text{CHOH}$  reduziert 2,4-Dinitrotoluol, 2,4,6-Trinitrotoluol und 1,3-Dinitrobenzol zu ihren Radikalanionen [79]. Eine Reduktion der Nitroaromaten durch auftretende Carboxylat-Radikale ist möglich.

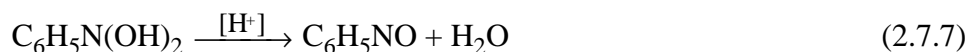
In dem Elektronen-Addukt ist die negative Ladung in der elektronegativen  $\text{NO}_2$ -Gruppe lokalisiert. Das gebildete Radikalanionen ist in wässriger Lösung unter alkalischen Bedingungen relativ stabil. In saurer Lösung werden die Radikalanionen protoniert. Ihre  $\text{p}K_S$ -Werte liegen in einem Bereich von  $\text{p}K_S = 2 - 4$  (Gleichung 2.7.5) [200].



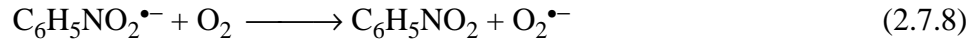
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2^{\bullet}\text{H}$ -Radikale disproportionieren in saurer Lösung [201]:



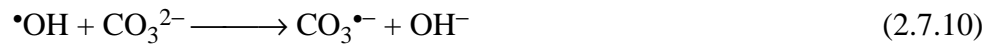
Die Geschwindigkeitskonstante der Disproportionierung beträgt  $2k = 6 \cdot 10^8 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  [201]. Das Hydrat  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{OH})_2$  zerfällt in einer säurekatalysierten Dehydratisierung zum Nitrosoaromaten [201]:



Gelöster Luftsauerstoff regeneriert gebildete Radikal-Anionen zu den entsprechenden Ausgangsverbindungen (Gleichung 2.7.8) [202].



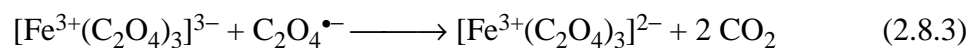
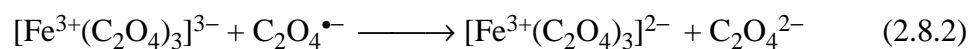
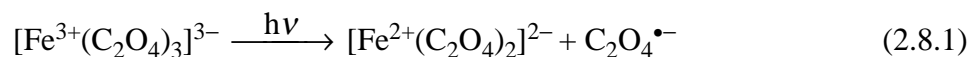
Anorganische Carbonat- bzw. Hydrogencarbonationen fangen in Konkurrenz mit organischen Wasserinhaltsstoffen vorhandene Hydroxyl-Radikale ab (Gleichung (2.7.9) und (2.7.10) [152]). Ein hoher pH-Wert bewirkt, dass bei der Mineralisation entstehendes Kohlendioxid in Form von Hydrogencarbonat oder Carbonat gelöst bleibt und nicht ausgetrieben wird. Hydrogencarbonat- und Carbonat-Anionen werden in den folgenden Reaktionen mit den Geschwindigkeitskonstanten  $k_{\text{HCO}_3^-} = 1,5 \cdot 10^7 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  beziehungsweise  $k_{\text{CO}_3^{2-}} = 4,2 \cdot 10^8 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  zu vergleichsweise reaktionsträgen Carbonat-Radikal-Anionen oxidiert und können so die Oxidation des Schadstoffes inhibieren [152, 203].



Ein ökonomischer Einsatz des Photo-FENTON-Systems ist somit in Abwässern mit hohen Konzentrationen an Carbonat- bzw. Hydrogencarbonationen nicht gewährleistet.

## 2.8 TRIOXALATOFERRAT(III)-AKTINOMETRIE

Bei den Untersuchungen wurde das Trioxalatoferrat(III)-Aktinometersystem von HATCHARD und PARKER [146] eingesetzt. Die aktinometrischen Messungen erfolgte nach einer von MUROV entwickelten Methode [204]. Das Tris(oxalato)-ferrat(III)-Aktinometer besteht aus einer Lösung von Kaliumtris(oxalato)-ferrat(III) in verdünnter Schwefelsäure. Die Aktinometerlösung absorbiert Licht im Wellenlängenbereich von  $\lambda = 250 - 480 \text{ nm}$ . Bei Belichtung der Trioxalatoferrat(III)-Lösung wird die Oxalsäure zu Kohlendioxid oxidiert, wobei das Eisen(III)-Ion in die zweiwertige Form übergeht [205]:



Der resultierende Komplex  $[\text{Fe}^{2+}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$  absorbiert kein einfallendes Licht mehr. Das zweiwertige Eisen wird anschließend photometrisch als rotgefärbter 1,10-Phenantrolin-Chelat-Komplex bestimmt.

Die mittlere Quantenausbeute  $\Phi_{\text{Akt}}$  des Tris(oxalato)-ferrat(III)-Aktinometers im Wellenlängenbereich  $\lambda = 320$  bis  $390$  nm beträgt  $\Phi_{\text{Akt}} = 1,2$  [204]. Der Photonenstrom  $\Phi$  und der molare Photonenstrom  $\Phi_{\text{mol}}$  wird mit der mittleren Quantenausbeute  $\Phi_{\text{Akt}}$ , dem Extinktionskoeffizienten  $\varepsilon_{510}$  des Eisen(II)-Phenantrolin-Chelat-Komplexes bei einer Wellenlänge  $\lambda = 510$  nm ( $\varepsilon_{510} = 11398 \pm 44 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  [205, 206]), der Küvettendicke  $d = 1$  cm und den korrigierten Extinktionen  $E_{k,510}$  berechnet [204]:

$$\Phi = \frac{E_{k,510} \cdot V_1 \cdot V_3 \cdot N_A}{1000 \cdot d \cdot \varepsilon_{510} \cdot V_2 \cdot \phi_{\text{Akt}} \cdot t} = \frac{E_{k,510} \cdot 4,40 \cdot 10^{18}}{t}, \quad (2.8.4)$$

$$\Phi_{\text{mol}} = \frac{\Phi}{N_A} = \frac{E_{k,510} \cdot 7,31 \cdot 10^{-6}}{t}. \quad (2.8.5)$$

Die Effektivität einer photochemischen Umsetzung wird durch die Quanteneffizienz  $\phi$  charakterisiert, die wie folgt definiert ist:

$$\phi = \frac{\text{Anzahl der umgesetzten Moleküle} \frac{dN}{dt} \text{ (in s}^{-1} \text{ oder mol} \cdot \text{s}^{-1})}{\text{eingestrahlte Photonenmenge } f_P \text{ (in s}^{-1} \text{ oder mol Photonen} \cdot \text{s}^{-1})}. \quad (2.8.6)$$

Hierbei wird davon ausgegangen, dass das eingestrahlte Licht vollständig absorbiert wird. Bei der Quanteneffizienz wird hier der Stoffumsatz auf die vom Reaktionssystem absorbierte Lichtmenge bezogen. Außerdem werden absorbierte Lichtquanten betrachtet, die nicht zum Stoffumsatz beitragen. Somit sind die ermittelten Werte nur scheinbare Quanteneffizienzen und somit angenäherte Werte. Die exakten Quanteneffizienzen sollten höher liegen. Die Quanteneffizienz  $\phi$  wird aus der Anfangsgeschwindigkeit der Reaktion  $r_0$ , dem Reaktionsvolumen  $V_R$  und dem molaren Photonenstrom  $\Phi_{\text{mol}}$  errechnet:

$$\phi = \frac{r_0 \cdot V_R}{\Phi_{\text{mol}}} \quad (2.8.7)$$

Der Photonenstrom wird mit einem chemischen Aktinometer ermittelt. Die Strahlungsmenge wird dabei durch den Stoffumsatz einer bekannten Photoreaktion im Reaktor bestimmt.

### 3 EXPERIMENTELLER TEIL

#### 3.1 HERKUNFT UND REINHEIT DER VERWENDETEN SUBSTANZEN

In Tabelle 3.1.1 sind die verwendeten Substanzen nach Reinheit, Herkunft und gegebenenfalls angewandten Reinigungsverfahren aufgeführt. Mit Ausnahme der Laufmittel für die HPLC wurden alle wässrigen Lösungen mit deionisiertem Wasser aus der hauseigenen Wasseraufbereitung hergestellt.

Tabelle 3.1.1: Verwendete Substanzen, Reinheit und Herkunft.

Substanz	Reinheit	Herkunft
2,4,6-Trinitrotoluol	- <sup>a</sup>	selbst synthetisiert <sup>1</sup>
2,4-Dinitrotoluol	97%	Aldrich
2,6-Dinitrotoluol	- <sup>a</sup>	TU Braunschweig <sup>c</sup>
2-Nitrotoluol	- <sup>a, D</sup>	Fluka
3-Nitrotoluol	- <sup>a</sup>	TU Braunschweig <sup>c</sup>
4-Nitrotoluol	98%	Fluka
1,3,5-Trinitrobenzol	- <sup>a</sup>	TU Braunschweig <sup>c</sup>
1,2-Dinitrobenzol	- <sup>a</sup>	TU Braunschweig <sup>c</sup>
1,4-Dinitrobenzol	- <sup>a</sup>	TU Braunschweig <sup>c</sup>
Mononitrobenzol	- <sup>a</sup>	TU Braunschweig <sup>c</sup>
2,6-Diamino-4-Nitrotoluol	99% <sup>b</sup>	Aldrich
2-Amino-4,6-Dinitrotoluol	- <sup>b</sup>	Universität Oldenburg
4-Amino-2,6-Dinitrotoluol	- <sup>b</sup>	Universität Oldenburg
2-Amino-4-Nitrotoluol	- <sup>a, U</sup>	Fluka
4,6-Dinitro-o-Kresol	>98%	Fluka
2,4-Dinitrophenol	- <sup>a, G</sup>	Serva
4-Nitrophenol	98%	Merk
Dichlormethan	>98%	Fluka
Kaliumoxalat Monohydrat	>99,5%	Fluka
o-Phenantrolin Monohydrat	>99%	Fluka
Natriumgluconat	>99%	Merk
Natriumacetat Trihydrat	>99,5%	Fluka
Eisen(III)-sulfat Hydrat	>76%	Fluka
Wasserstoffperoxid	30%	Fluka
Kaliumhydroxid	85%	Merck
Schwefelsäure	98%	Merck
Stickstoff	5,0	Linde
Methanol für die HPLC (LiChrosolv)	99,8%	Merck
Wasser für die HPLC (LiChrosolv)	99,8%	Merck
Essigsäure	>99%	Merck

a) HPLC-rein bei  $\lambda = 254$  nm, b) bei  $\lambda = 254$  nm leicht verunreinigt, c) Institut für Organische Chemie der TU Braunschweig; D) Destillation, G) Getrocknet, U) Umkristallisation, 1) nach Organikum, Organisch-chemisches Grundpraktikum, 16. Auflage, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1986.

## 3.2 HERSTELLUNG DER REAKTIONSLÖSUNGEN

Die meisten der verwendeten Nitroaromaten lösen sich sehr langsam in verdünnter Schwefelsäure. Daher wurden nitroaromatische Stammlösungen in größeren Mengen hergestellt. Mit der HPLC-Analytik wurde die Güte der Lösungen kontrolliert. Diese Stammlösungen konnten bei einem pH-Wert von 3 unter Lichtausschluss einige Tage gelagert werden. In Tabelle 3.2.1 sind die verwendeten Stammlösungen und deren Komponenten zusammengestellt.

Tabelle 3.2.1: Stammlösungen und deren Komponenten.

Stammlösung	Komponenten
Nitroaromat	$1 \cdot$ oder $2 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ Nitroaromat wurden in verdünnter Schwefelsäure bei $\text{pH} = 3$ gelöst und mehrere Stunden unter Lichtausschluss mit Ultraschall behandelt. Die Lösungen wurden unter Lichtausschluss gelagert.
Eisen(III)-sulfat	$5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ Eisen(III)-sulfat wurden bei $\text{pH} = 3$ in Wasser gelöst. Die Lösung wurde täglich hergestellt.
Eisen(III)-oxalat	$5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ Eisen(III)-sulfat und $75 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ Kaliumoxalat wurden bei $\text{pH} = 3$ in Wasser gelöst. Die Lösung wurde täglich hergestellt.
Eisen(III)-gluconat	$5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ Eisen(III)-sulfat und $75 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ Natriumgluconat wurden bei $\text{pH} = 3$ in Wasser gelöst. Die Lösung wurde täglich hergestellt.

Bei Untersuchungen mit eisenhaltigen Lösungen wurden 0,2 ml der Stammlösung des Eisen(III)-sulfats auf 100 ml Stammlösung des Nitroaromaten gegeben. Für Versuche in Gegenwart von organischen Komplexbildnern (L) wurden 0,2 ml der eisen(III)-haltigen Stammlösung des jeweiligen Komplexbildners auf 100 ml Stammlösung des nitroaromatischen Substrats hinzugegeben. Dadurch wurde eine Konzentration der Eisen(III)-Ionen von  $c_{\text{Fe(III)}}$  eingestellt. Hierbei wurde der Verdünnungsfehler vernachlässigt. Für Untersuchungen mit unterschiedlichen Konzentrationen des Komplexbildners wurde die Ausgangskonzentration in der jeweiligen Stammlösung entsprechend der gewünschten Endkonzentrationen des Komplexbildners eingestellt. Bei Experimenten mit nitroaromatischen Lösungen bei pH-Werten größer 3 wurde die  $2 \cdot 10^{-4}$  molare Stammlösung mit verdünnter KOH-Lösung und verdünnter Schwefelsäure auf die gewünschten pH-Werte eingestellt und auf die gewünschte Endkonzentration verdünnt. Der pH-Wert bei eisenhaltigen Lösungen wurde erst nach der Zugabe der entsprechenden Eisen(III)-Lösung eingestellt. Das verwendete Wasserstoffperoxid lagerte unter Lichtausschluss bei einer Temperatur von 3 bis 7 °C und wurde für jeden Versuch frisch aus

dem Vorratsgefäß entnommen. Hierbei wurden 10 µl der 30%igen Lösung auf 5 ml Probenlösung gegeben.

### 3.3 UV-A-PHOTOREAKTOR

Im folgenden Abschnitt wird der eingesetzte Photoreaktor vorgestellt. Dabei wird der Reaktoraufbau und die entsprechende Versuchsdurchführung beschrieben. In dem Aufbau des UV-A-Photoreaktors wurden Bestrahlungsversuche in einem Wellenlängenbereich zwischen  $\lambda = 300 - 400 \text{ nm}$  durchgeführt. Der Versuchsaufbau wurde ebenfalls für die Dunkelreaktionen genutzt.

Die Abbildung 3.3.1 zeigt den schematischen Aufbau der Belichtungsapparatur. Als Reaktionsgefäße dienten zylindrische Rollrandampullen N20-20 (Machery-Nagel, 70206) aus Borosilikatglas (Höhe 75,5 mm, Außen-Ø 23,25 mm, Volumen 22,5 ml). Die Anlage bestand aus einem Aluminiumblock und einer Kurzbogenlampe. Dieser Aluminiumblock besaß zwei senkrechte Bohrungen (Ø = 25 mm) und eine runde seitliche Öffnung (Ø = 15 mm). In den zwei senkrechten Bohrungen des Aluminiumblocks standen die Reaktionsgefäße.

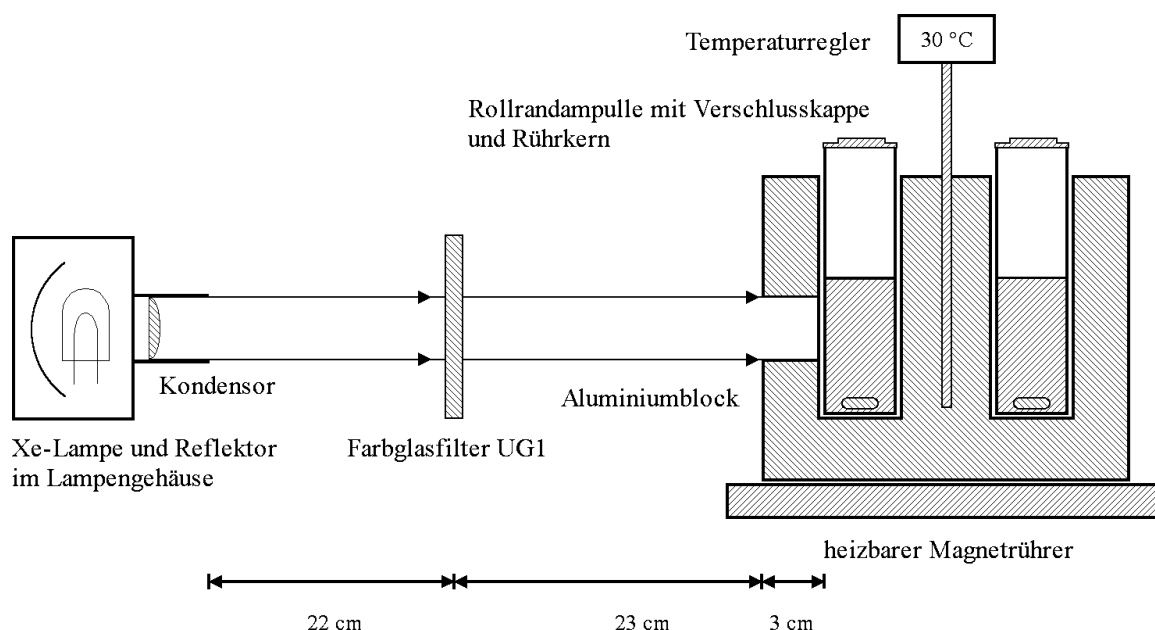


Abbildung 3.3.1: Schematischer Aufbau des Reaktors für Bestrahlungsversuche.

Der Aluminiumblock war auf einem heizbaren Magnetrührer RET-G (IKA-Labortechnik) installiert. Dieser war mit einem Thermoelement IKA-TRON ETS-D der Firma IKA-Labortechnik verbunden und regelte die Temperatur ( $\vartheta = 30 \pm 2 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ) am Metallblock. Der gesamte

Reaktor stand fest montiert auf einer optischen Bank. Die Proben wurden mit einer Xenon-Kurzbogenlampe 150 W (Osram) belichtet. Diese stand in einem Lampengehäuse LH 150 mit einem Kondensor aus Quarzlinsen und war mit einem Vorschaltgerät LPS 251 HR (Kratos) verbunden. Die Strahlungsenergie der Lichtquelle wurde mittels des Kondensors auf die seitliche Öffnung des Aluminiumblockes gelenkt. Die kontinuierliche spektrale Intensitätsverteilung einer Xenon-Kurzbogenlampe ist in Abbildung 3.3.2 [207] dargestellt.

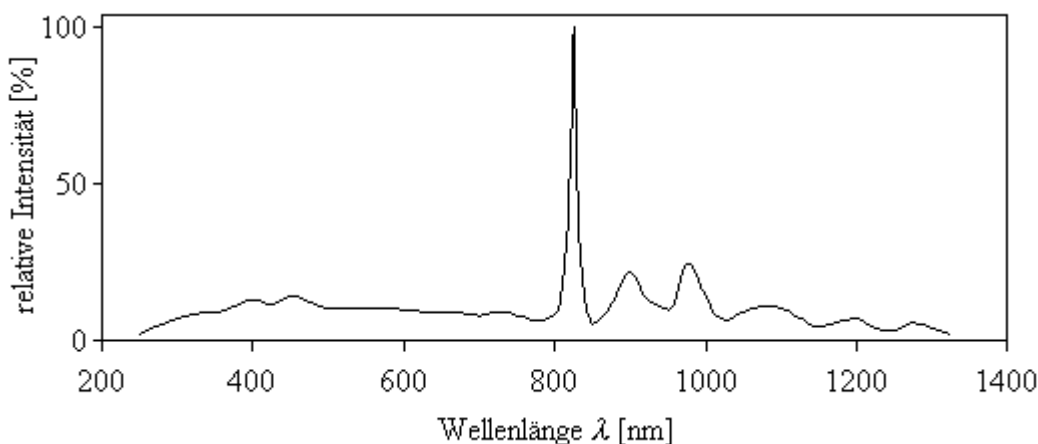


Abbildung 3.3.2: Spektrale Intensitätsverteilung einer Xenon-Kurzbogenlampe [207].

Im Strahlengang befindet sich stets ein Farbglasfilter UG-1 der Firma L.O.T. Oriol (Größe 50 x 50 mm, Stärke 3,0 mm). Dieser Farbfilter ist nur für einen Wellenlängenbereich von  $\lambda = 300$  bis 400 nm und schließlich erst wieder oberhalb von  $\lambda = 700$  nm durchlässig. Die Abbildung 3.3.3 zeigt die Durchlässigkeit eines UG-1-Filters zwischen  $\lambda = 250$  und 450 nm [208].

Die Leistung der Xe-Kurzbogenlampe schwankte nach dem Zünden. Erst nach einer Vorlaufzeit von 1 Stunde war die Strahlungsleistung der Xenon-Kurzbogenlampe stabil. In Rollrandampullen mit einem 9 mm teflonummantelten Rührkern wurden jeweils 5 ml der vorbereiteten homogenen Reaktionsmischung vorgelegt. Anschließend wurden die Ampullen mit Polyethylen-Stopfen verschlossen. Die Proben wurden in einem weiteren Aluminiumblock vor-temperiert und aufbewahrt. Der Block besitzt insgesamt acht senkrechte Bohrungen. Diese weisen die gleichen Maße auf, wie die Bohrungen des Aluminiumblockes im Strahlengang. Allerdings erfolgte hier die Temperaturkontrolle mit einem Alkoholthermometer (Unterteilung 1 °C). Dieses war in eine mit Wasser gefüllte Ampulle getaucht. Der Aluminiumblock wurde mit Hilfe eines weiteren Magnetrührers RET-G beheizt. Die Proben wurden ständig gerührt. In dem Strahlengang war ein Verschluss montiert. Damit wurde der Strahlengang un-



terbrochen. Die Belichtungszeiten betrugen in der Regel  $t_R = 0, 2, 4, 6, 8$  oder  $10$  Minuten. Alle Reaktionsgemische, die Wasserstoffperoxid enthielten, wurden direkt nach der Belichtung mit jeweils  $1$  ml Methanol als Radikalfänger versetzt. Nur die homogenen Proben ohne Wasserstoffperoxid konnten direkt in die Probengläschen zur Analyse eingefüllt werden.

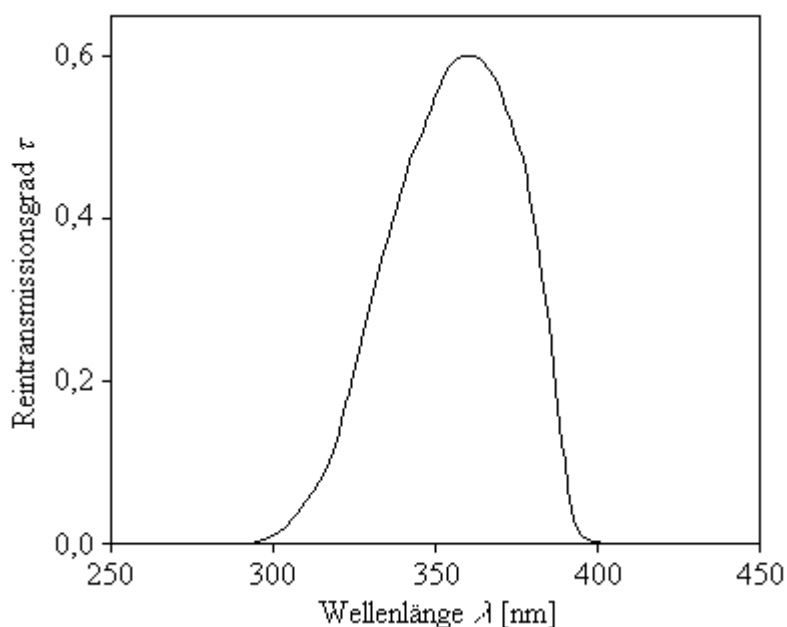


Abbildung 3.3.3: Reintransmissionsgrad des Farbglassfilters UG-1 [208].

Die Abbauprobversuche mit FENTONS-Reagenz wurden in Rollrandampullen mit Rührkern ( $9$  mm) unter Lichtausschluss durchgeführt. In den beschriebenen Aluminiumblöcken wurden die Proben vor der Zugabe des Wasserstoffperoxids mindestens  $15$  min bei  $30$  °C temperiert. Dabei wurden die Reaktionsmischungen ständig gerührt. Die Reaktionszeiten betrugen  $t_R = 0, 2, 4, 6, 8, 10, 30$  oder  $60$  min. Alle Reaktionsgemische wurden direkt nach Ablauf der Reaktionszeit mit jeweils  $1$  ml Methanol als Radikalfänger versetzt.

## 3.4 ANALYTIK

### 3.4.1 UV/VIS-ABSORPTIONSSPEKTROSKOPIE

Die UV/VIS-Absorptionsspektren wurden in einem Zweistrahl-Spektrometer UV 240 der Firma Shimadzu aufgezeichnet. Grundsätzlich wurde mit einer Spaltbreite von  $2$  nm am Spektrometer gearbeitet. Bei einem Wellenlängenbereich  $\lambda < 350$  nm wurden Rechteckküvetten ( $1 \cdot 1 \cdot 4$  cm) aus Quarzglas verwendet. Für die Bestimmung der Extinktion der bestrahl-

ten und unbestrahlten Aktinometerlösungen wurden Rechteckküvetten (1·1·4 cm) aus Kunststoff benutzt.

Es wurden jeweils etwa 3 ml der zu vermessenden Lösungen in Rechteckküvetten gefüllt. Anschließend wurden UV/VIS-Absorptionsspektren gegen das Lösungsmittel in einem Zweistrahl-Spektrometer registriert.

### 3.4.2 HPLC

Die HPLC-Anlage bestand aus einer HPLC-Pumpe Modell 300 B (Gynkotec), Gradientenformer Modell 250 B (Gynkotec), einem Autosampler Modell Marathon (Spark) mit integriertem Säulenofen (auf  $\vartheta = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$  temperiert) und einem UV/VIS-Detektor Modell SP-6 (Gynkotec). Eine Anlagensteuerung erfolgte über Personalcomputer mit dem Datenerfassungssystem „CSW“ der Firma Watrex. Bei den Messungen wurden jeweils 30  $\mu\text{l}$  der Analytenlösungen mit dem Autosampler in den Probenmischer der HPLC-Anlage eingespritzt und über eine Trennsäule 250·4,6 mm, ODS Hypersil 5  $\mu\text{m}$ , geführt. Die isokratische Elution wird mit vorgemischtem Laufmittel durchgeführt. Dafür wurden immer Methanol/Wasser-Gemische wechselnder Zusammensetzung verwendet. In Tabelle 3.4.1 sind die Analysebedingungen für die HPLC zusammengestellt. Bei allen Substanzen war die Flussgeschwindigkeit des Laufmittels auf 1ml/min eingeregelt. Die Detektionswellenlänge betrug  $\lambda = 254\text{ nm}$  und wurde nicht variiert. Der maximale relative Fehler für die Peakflächen beträgt 3%.

Tabelle 3.4.1: Laufmittelzusammensetzungen für die HPLC.

Substanz	Laufmittel <sup>a,b</sup>
Nitrotoluole	50/50
Nitrobenzole	50/50
Aminodinitrotoluole	80/20
Aminonitrotoluole	50/50
Diaminonitrotoluole	50/50
Nitrophenole	50/50

<sup>a)</sup> Laufmittelzusammensetzung: Vol%-MeOH/Vol%-H<sub>2</sub>O,

<sup>b)</sup> Bei eisenhaltige Proben enthalten die Laufmittelgemische zusätzlich 2% Essigsäure.

Die Analytenkonzentration ist proportional zur Peakfläche des Analytensignals. Deshalb kann die Nitroaromatenkonzentration  $c_t$  aus den Signalflächen der Probe  $A_t$  bei  $t$  min und der Nullprobe (Stammlösung)  $A_0$  mit der Ausgangskonzentration  $c_0$  berechnet werden:

$$c_t = c_0 \cdot \frac{A_t}{A_0}. \quad (3.4.1)$$

Die Versuche werden nach einem Geschwindigkeitsgesetz nullter Ordnung (Gleichung 3.4.2):

$$r = -\frac{dc}{dt} = k_{s,0}. \quad (3.4.2)$$

oder nach einem Geschwindigkeitsgesetz pseudo-erster Ordnung ausgewertet (Gleichung 3.4.3):

$$r = -\frac{dc}{dt} = k_{s,1} \cdot c. \quad (3.4.3)$$

Aus der Integralform der beiden Geschwindigkeitsgesetze erhält man als Steigung der Ursprungsgeraden die entsprechende scheinbare Reaktionsgeschwindigkeitskonstante  $k_s$ . Das integrale Geschwindigkeitsgesetz für eine Reaktion nullter Ordnung lautet (Gleichung 3.4.4):

$$A_t - A_0 = k_{s,0} \cdot t. \quad (3.4.4)$$

Die Geschwindigkeitskonstante  $k_{s,1}$  pseudo-erster Ordnung wird berechnet aus:

$$-\ln \frac{A_t}{A_0} = k_{s,1} \cdot t. \quad (3.4.5)$$

### 3.4.3 TRIOXALATOFERRAT(III)-AKTINOMETRIE

Bei der Bestimmung des Photonenstromes der Photoreaktoren wurde das Trioxalatoferat(III)-Aktinometersystem von HATCHARD und PARKER [146] eingesetzt. Die aktinometrischen Messungen erfolgte nach einer von MUROV entwickelten Methode [204]. Das Trioxalatoferat(III)-Aktinometer besteht aus einer Lösung von Kaliumtrioxalatoferat(III) in verdünnter Schwefelsäure. Die Aktinometerlösung absorbiert Licht im Wellenlängenbereich von  $\lambda = 250$  bis 480 nm und wurde direkt vor der aktinometrischen Messung unter Rotlicht ( $\lambda > 577$  nm [209]) aus den in Tabelle 3.4.2 aufgeführten Stammlösungen hergestellt. Die frische Aktinometerlösung enthält 0,02 mol Kaliumferrioxalat und 0,05 mol Schwefelsäure pro Liter.

Tabelle 3.4.2: Lösungen für die Trioxalatoferrat(III)-Aktinometrie.

Stammlösung	Komponenten
Eisen(III)-sulfat	26,778 g Eisen(III)-sulfat-Hydrat und 13,75 ml konzentrierte Schwefelsäure wurden auf 250 ml mit H <sub>2</sub> O aufgefüllt
Kaliumoxalat	55,272 g Kaliumoxalat auf 250 ml mit H <sub>2</sub> O aufgefüllt
Acetatpuffer	20,5 g Natriumacetat-Trihydrat und 2,5 ml konzentrierte Schwefelsäure wurden auf 250 ml mit H <sub>2</sub> O aufgefüllt
1,10-Phenantrolin	0,2 % (w/v) 1,10-Phenantrolin in H <sub>2</sub> O
Aktinometer	5 ml Eisen(III)-sulfat- und 5 ml Kaliumoxalat-Stammlösung wurden auf 100 ml mit H <sub>2</sub> O aufgefüllt

In Tabelle 3.4.3 sind die einzelnen Verfahrensschritte für die Trioxalatoferrat(III)-Aktinometrie aufgeführt. Anschließend wurden die Eisenlösungen in Rechteckküvetten (1·1·4 cm) aus Kunststoff gefüllt und im UV/VIS-Spektrometer vermessen. Die Extinktion der Aktinometerlösung wurde gegen eine Referenzküvette mit Wasser bei  $\lambda = 510$  nm aufgezeichnet. Vorher wurde ein Nullabgleich bei  $\lambda = 750$  nm durchgeführt. Die Auswertung erfolgte mit korrigierten Extinktionen  $E_{k,510}$ . Diese wurden aus der Differenz der Extinktionen der belichteten und unbelichteten Lösungen des Aktinometers errechnet. Die absorbierten Lichtintensitäten ergaben sich in Abhängigkeit der eingestrahnten Wellenlängen aufgrund des Lampenspektrums und des verwendeten Farbglasfilters. Der verwendete Farbglasfilter UG-1 filterte alle Wellenlängen oberhalb von  $\lambda > 400$  nm heraus. Damit wurde eine hundertprozentige Absorption des einfallenden Lichts durch die Aktinometerlösung gewährleistet.

Tabelle 3.4.3: Verfahrensschritte für die Trioxalatoferrat(III)-Aktinometrie.

Schritt	Durchführung
1	jeweils 5 ml Aktinometerlösung in Reaktionsgefäße pipettiert
2	die Lösungen des Aktinometers wurden $t_R = 1, 2$ oder 4 min belichtet
3	jeweils 1 ml der belichteten und unbelichteten Lösungen des Aktinometers, 2 ml Stammlösung des 1,10-Phenantrolins und 0,5 ml Lösung des Acetatpuffers auf 20 ml mit H <sub>2</sub> O aufgefüllt
4	die Proben wurden 30 min unter Lichtausschluss gelagert

## 4 ERGEBNISSE

Beim Photo-FENTON-Prozess werden in einer Kombination aus Eisen(III)-Ionen und Wasserstoffperoxid unter UV-Bestrahlung reaktive Hydroxyl-Radikale gebildet. Diese Radikale reagieren mit Nitroaromaten und leiten so deren Mineralisation ein. Die Produktion der Hydroxyl-Radikale wird bei einer Photo-FENTON-Reaktion durch eine photochemische Reduktion in saurer Lösung hydratisierter Eisen(III)-Komplexen zu Eisen(II)-Ionen initiiert. Eine Folgereaktion zwischen Wasserstoffperoxid und gebildeten Eisen(II)-Ionen erzeugt zusätzliche Hydroxyl-Radikale. Die photochemische Homolyse von Wasserstoffperoxid führt zur Freisetzung weiterer Hydroxyl-Radikale.

Die Stoffumsätze der eingesetzten photochemischen Oxidationsverfahren nehmen bei gegebenem Photonenfluss im verwertbaren Wellenlängenbereich in der Abfolge: Photo-FENTON-Reaktion > induzierte Umsetzung durch eine Photolyse von  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ -Komplexen  $\approx$  Photooxidation mit Wasserstoffperoxid ab. Eine Zugabe organischer Komplexbildner in die eisenhaltigen Lösungen führt in der Regel zu einer Steigerung der Quantenausbeuten.

Bei der Photolyse der nitroaromatischen Verbindungen werden bei den hier verwendeten Versuchsbedingungen nur Umsätze unterhalb der Fehlergrenze der Analytik registriert.

Die FENTON-Reaktion ist in der Regel erheblich langsamer als die genannten photochemischen Reaktionen. Hier ist durch die Zugabe organischer Komplexbildner nur bei Mononitrobenzol eine deutliche Steigerung der Umsatzgeschwindigkeit zu beobachten.

Bei den angewendeten photochemischen Oxidationsverfahren ist die Quantenausbeute der untersuchten Nitroaromaten unter gegebenen Reaktionsbedingungen hauptsächlich von der Art und Anzahl der Substituenten abhängig. Ein Vergleich der Substanzgruppen zeigt, dass die Toluole in der Regel schneller umgesetzt werden als die Benzole. Mit steigender Zahl der Nitrogruppen sinkt die Transformationsgeschwindigkeit der Nitroaromaten ab. Vor allem 2,4,6-Trinitrotoluol und 1,3,5-Trinitrobenzol werden sehr schlecht umgesetzt. Im Vergleich dazu reagierten Mono- und Dinitroaromaten relativ schnell. Nitrophenole und Aminoaromaten zeigen einen wesentlich besseren Stoffumsatz als Nitrotoluole und Nitrobenzole.

## 4.1 PHOTOLYSE VON EISEN(III)-KOMPLEXEN

Eine wässrige Lösung von Eisen(III)-sulfat enthält bei pH-Werten zwischen 3 und 5 hydratisierte  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ -Komplexe. Diese generieren bei Bestrahlen mit UV-Licht reaktive Hydroxyl-Radikale (siehe Kapitel 2.2). Organische Verbindungen, wie Oxalat- und Gluconat-Ionen bilden mit Eisen(III)-Ionen stärker lichtabsorbierende Komplexe. Die photochemische Transformation von Nitroaromaten mit Eisen(III)-hydroxo-, Eisen(III)-oxalat- und Eisen(III)-gluconat-Komplexen wird in den folgenden Kapiteln beschrieben.

Im Vergleich mit der Photolyse wird die Quantenausbeute durch die Zugabe eines Eisensalzes gesteigert. Nitrobenzole, Nitrophenole und Aminoaromaten werden schlechter umgesetzt als die Nitrotoluole. Insbesondere 1,3,5-Trinitrobenzol reagiert auch nach Zugabe der organischen Komplexbildner nicht unter diesen Bedingungen. Die Zugabe von organischen Komplexbildnern führt bei fast allen Fällen zu einer Steigerung der Photonenausbeute, in wenigen Fällen wirken diese jedoch inhibierend.

### 4.1.1 PHOTOLYSE VON EISEN(III)-HYDROXO-KOMPLEXEN

In Tabelle 4.1.1 sind die ermittelten Quantenausbeuten  $\phi_0$  und Anfangsreaktionsgeschwindigkeiten  $r_0$  der photooxidativen Umwandlung der verwendeten Nitroaromate in Gegenwart von Eisen(III)-sulfat bei einem pH-Wert von 3 aufgeführt.

Tabelle 4.1.1: Quantenausbeute  $\phi_0$ , Anfangsreaktionsgeschwindigkeit  $r_0$  und molarer Photonenstrom  $\Phi_{\text{mol}}$  der photochemischen Transformation von Nitroaromaten im System  $\text{Fe}(\text{III})/\text{UV-A}$ :  $c_0(\text{Nitroaromat}) = 100 \mu\text{M}$ ,  $c_0(\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3) = 100 \mu\text{M}$ , luftgesättigte Lösung,  $\lambda = 300 - 400 \text{ nm}$ ,  $t_{\text{R}} = 10 \text{ min}$ ,  $\text{pH} = 3$ ,  $\vartheta = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $V_{\text{R}} = 5 \text{ ml}$ .

Nitroaromat	$\Phi_{\text{mol}}$ [ $\mu\text{M}/\text{min}$ ]	$r_0$ [ $\mu\text{M}/\text{min}$ ]	$\phi_0$ [ $10^{-3}$ ]
2,4,6-Trinitrotoluol	182	1,61	8,85
2,4-Dinitrotoluol	170	0,85	5,00
2,6-Dinitrotoluol	170	1,35	7,94
2-Nitrotoluol	148	2,00	13,51
3-Nitrotoluol	160	2,63	16,44
4-Nitrotoluol	152	1,45	9,54
1,3,5-Trinitrobenzol	176	$\leq 0,30^{\text{a}}$	$\leq 1,70$
1,2-Dinitrobenzol	152	0,68	4,47
1,4-Dinitrobenzol	176	0,58	3,30

Fortsetzung Tabelle 4.1.2

Mononitrobenzol	166	0,85	5,12
2,6-Diamino-4-Nitrotoluol	143	$\leq 0,30^a$	$\leq 2,10$
2-Amino-4,6-Dinitrotoluol	172	0,81	4,71
4-Amino-2,6-Dinitrotoluol	172	$\leq 0,30^a$	$\leq 1,74$
2-Amino-4-Nitrotoluol	188	0,70	3,72
4,6-Dinitro-o-Kresol	121	$\leq 0,30^a$	$\leq 2,45$
2,4-Dinitrophenol	166	$\leq 0,30^a$	$\leq 1,81$
4-Nitrophenol	166	0,64	3,86

a) Umsatz  $\leq 3$  % nach 10 Minuten

Unter diesen Versuchsbedingungen werden 1,3,5-Trinitrobenzol, 2,6-Diamino-4-Nitrotoluol, 4-Amino-2,6-Dinitrotoluol, 4,6-Dinitro-o-Kresol und 2,4-Dinitrophenol nicht signifikant transformiert. In Abbildung 4.1.1 sind exemplarisch für vier Nitroaromaten zeitliche Konzentrationsverläufe dargestellt. Die Transformation der umgesetzten Nitroaromaten kann gut mit einem Geschwindigkeitsgesetz pseudo-erster Ordnung wiedergegeben werden.

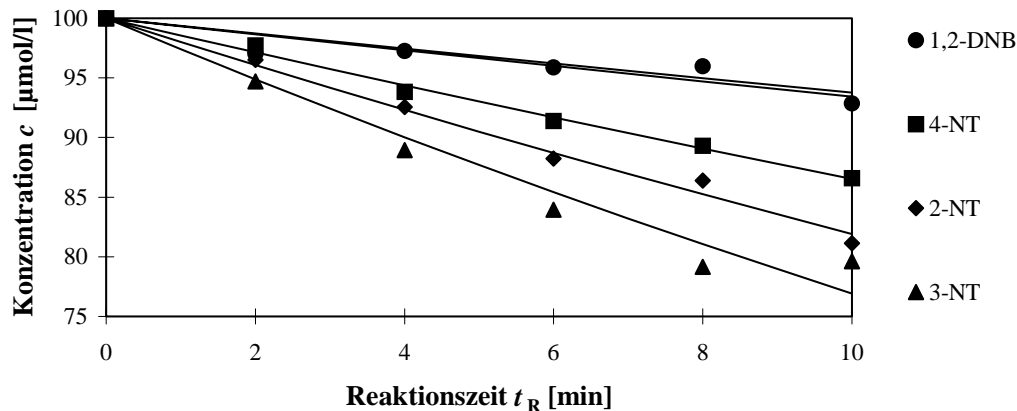


Abbildung 4.1.1: Konzentration-Zeit-Diagramme für eine photochemische Transformation ausgewählter Nitroaromaten im System Fe(III)/UV-A:  $c_0(\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3) = 100 \mu\text{M}$ , luftgesättigte Lösung,  $\vartheta = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH} = 3$ . Nitroaromaten: 1,2-DNB (1,2-Dinitrobenzol), 4-NT (4-Nitrotoluol), 2-NT (2-Nitrotoluol), 3-NT (3-Nitrotoluol).

### 4.1.2 PHOTOLYSE VON EISEN(III)-OXALAT-KOMPLEXEN

In diesem Kapitel wird die Auswirkung von Oxalsäure auf die Quantenausbeute der photochemischen Transformation von ausgesuchten Nitroaromaten in Gegenwart von Eisen(III)-Ionen bei einem pH-Wert von 3 beschrieben. Die Abhängigkeit der Umwandlungsgeschwindigkeit des 2,4,6-Trinitrotoluol von der Oxalat-Ionen-Konzentration wird ebenfalls vorgestellt.

Bei diesem System werden 2,6-Dinitrotoluol, 1,3,5-Trinitrobenzol, 2,6-Diamino-4-Nitrotoluol nicht eindeutig photochemisch transformiert. Die restlichen Verbindungen werden umgesetzt. Im Vergleich zum Verfahren mit Eisen(III)-hydroxo-Komplexen wird die Quantenausbeute durch den Zusatz des organischen Komplexbildners erhöht. Dagegen verringert dieser bei 2,4,6-Trinitrotoluol, 2,6-Dinitrotoluol und 1,4-Dinitrobenzol die Quantenausbeute. Die Tabelle 4.1.2 zeigt die ermittelten Quantenausbeuten  $\phi_0$  und Anfangsreaktionsgeschwindigkeiten  $r_0$  der photooxidativen Transformation der Nitroaromaten.

Tabelle 4.1.2: Quantenausbeute  $\phi_0$ , Anfangsreaktionsgeschwindigkeit  $r_0$  und molarer Photonenstrom  $\Phi_{\text{mol}}$  für die Photooxidation von Nitroaromaten im System Fe(III)-Oxalat/UV-A:  $c_0(\text{Nitroaromat}) = 100 \mu\text{M}$ ,  $c_0(\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3) = 100 \mu\text{M}$ ,  $c_0(\text{Oxalat}) = 150 \mu\text{M}$ , luftgesättigte Lösung,  $V_R = 5 \text{ ml}$ ,  $\vartheta = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH} = 3$ ,  $t_R = 10 \text{ min}$ .

Nitroaromat	$\Phi_{\text{mol}}$ [ $\mu\text{M}/\text{min}$ ]	$r_0$ [ $\mu\text{M}/\text{min}$ ]	$\phi_0$ [ $10^{-3}$ ]
2,4,6-Trinitrotoluol	186	0,31	1,67
2,4-Dinitrotoluol	170	1,65	9,71
2,6-Dinitrotoluol	152	$\leq 0,30^a$	$\leq 1,97$
2-Nitrotoluol	121	6,21	51,32
3-Nitrotoluol	148	5,23	35,34
4-Nitrotoluol	152	4,24	27,90
1,3,5-Trinitrobenzol	170	$\leq 0,30^a$	$\leq 1,76$
1,2-Dinitrobenzol	152	1,52	10,00
1,4-Dinitrobenzol	132	0,31	2,35
Mononitrobenzol	119	1,67	14,03
2,6-Diamino-4-Nitrotoluol	143	$\leq 0,30^a$	$\leq 2,10$
2-Amino-4,6-Dinitrotoluol	172	2,23	12,97
4-Amino-2,6-Dinitrotoluol	172	0,82	4,77



Fortsetzung Tabelle 4.1.2

2-Amino-4-Nitrotoluol	188	0,86	4,57
4,6-Dinitro-o-Kresol	143	1,28	8,95
2,4-Dinitrophenol	119	0,99	8,32
4-Nitrophenol	121	0,64	5,29

a) Umsatz  $\leq 3$  % nach 10 Minuten

Der zeitliche Konzentrationsverlauf während einer photoinduzierten Umwandlung ist für einige Nitroaromaten in Abbildung 4.1.2 exemplarisch dargestellt. Ein Abbau der Nitroaromaten korreliert sehr gut mit einer Kinetik pseudo-erster Ordnung.

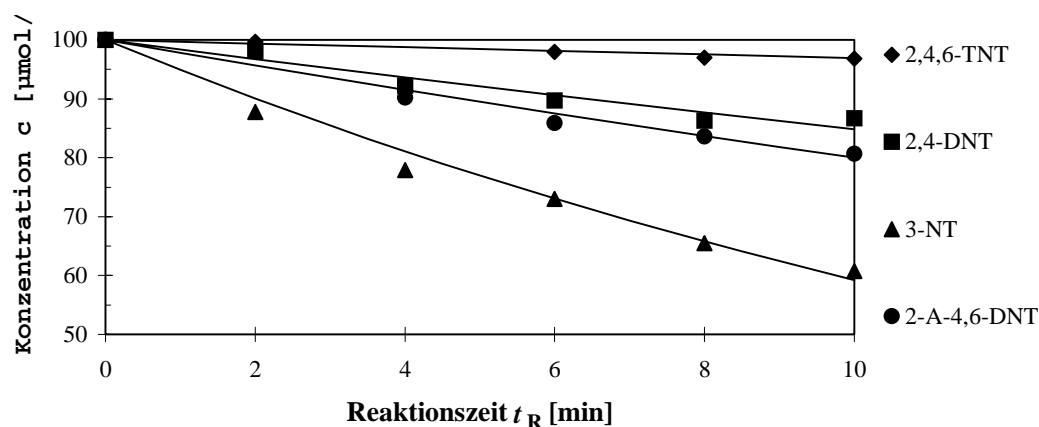


Abbildung 4.1.2: Änderung der Konzentration während einer photooxidativen Transformation von Nitroaromaten im System Fe(III)-Oxalat/UV-A:  $c_0(\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3) = 100 \mu\text{M}$ ,  $c_0(\text{Oxalat}) = 150 \mu\text{M}$ ,  $\text{pH} = 3$ ,  $\vartheta = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ , luftgesättigte Lösung. Nitroaromaten: 2,4,6-TNT (2,4,6-Trinitrotoluol), 2,4-DNT (2,4-Dinitrotoluol), 3-NT (3-Nitrotoluol), 2-A-4,6-DNT (2-Amino-4,6-Dinitrotoluol).

Die Quantenausbeuten und die Anfangsreaktionsgeschwindigkeiten der Photooxidation des 2,4,6-Trinitrotoluol in Abhängigkeit der Oxalat-Ionen-Konzentration sind in Tabelle 4.1.3 aufgelistet.

Tabelle 4.1.3: Quantenausbeute  $\phi_0$  und Anfangsreaktionsgeschwindigkeit  $r_0$  und der molare Photonenstrom  $\Phi_{\text{mol}}$  für die Photooxidation von 2,4,6-Trinitrotoluol im System Fe(III)-Oxalat/UV-A in Abhängigkeit von der Ausgangskonzentrationen der eingesetzten Oxalat-Ionen:  $c_0(2,4,6\text{-Trinitrotoluol}) = 100 \mu\text{M}$ ,  $c_0(\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3) = 100 \mu\text{M}$ , luftgesättigte Lösung,  $t_R = 10 \text{ min}$ ,  $\lambda = 300 - 400 \text{ nm}$ ,  $V_R = 5 \text{ ml}$ ,  $\text{pH} = 3$ ,  $\vartheta = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ .

$c_0(\text{Oxalat})$ [ $\mu\text{M}$ ]	$\Phi_{\text{mol}}$ [ $\mu\text{M}/\text{min}$ ]	$r_0$ [ $\mu\text{M}/\text{min}$ ]	$\phi_0$ [ $10^{-3}$ ]
100	182	2,02	11,10
150	186	0,31	1,67
300	128	$\leq 0,30^a$	$\leq 2,34$
600	128	0,99	7,73
900	128	0,63	4,92
1200	128	0,90	7,03
2000	142	2,12	14,93

a) Umsatz  $\leq 3 \%$  nach 10 Minuten

Erst ab einem 10fachen Überschuss der Oxalat-Ionen gegenüber der Konzentration der Eisen(III)-Ionen nimmt die Transformation des 2,4,6-Trinitrotoluol mit steigender Komplexbildner-Konzentration zu.

### 4.1.3 PHOTOLYSE VON EISEN(III)-GLUCONAT-KOMPLEXEN

In diesem Kapitel wird die Auswirkung von Gluconat-Ionen auf eine photochemische Transformation verschiedener Nitroaromaten in Anwesenheit von Eisen(III)-sulfat beschrieben. Der Einsatz der organischen Verbindung erzeugt nur bei 2-Nitrotoluol, 2,6-Diamino-4-Nitrotoluol, 2-Amino-4,6-Dinitrotoluol, 4-Amino-2,6-Dinitrotoluol, 2,4-Dinitrophenol und 4-Nitrophenol eine Steigerung der Quantenausbeute. Dagegen bewirkt der Komplexbildner bei den restlichen Nitroaromaten eine Verringerung des photochemischen Umsatzes. Bei diesem Verfahren werden 2,4-Dinitrotoluol, 1,3,5-Trinitrobenzol, 1,4-Dinitrobenzol und 4,6-Dinitro-o-Kresol nicht transformiert.

Im Vergleich zur photochemischen Oxidation in Anwesenheit von Eisen(III)-oxalat-Komplexen wird die Quantenausbeute bei 2,4,6-Trinitrotoluol, 2,6-Dinitrotoluol, 2,6-Diamino-4-Nitrotoluol und 4-Nitrophenol gesteigert. Die Tabelle 4.1.4 enthält die Quantenausbeuten  $\phi_0$  und die Anfangsreaktionsgeschwindigkeiten  $r_0$  der untersuchten Nitroaromaten.

Tabelle 4.1.4: Quantenausbeute  $\phi_0$ , Anfangsreaktionsgeschwindigkeit  $r_0$  und der molare Photonstrom  $\Phi_{\text{mol}}$  für die Photooxidation von Nitroaromaten im System Fe(III)-Gluconat/ UV-A:  $c_0(\text{Nitroaromat}) = 100 \mu\text{M}$ ,  $c_0(\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3) = 100 \mu\text{M}$ ,  $c_0(\text{Gluconat}) = 150 \mu\text{M}$ ,  $\lambda = 300 - 400 \text{ nm}$ ,  $V_R = 5 \text{ ml}$ ,  $\text{pH} = 3$ ,  $\vartheta = 30 \text{ }^\circ\text{C} \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t_R = 10 \text{ min}$ , luftgesättigte Lösung.

Nitroaromat	$\Phi_{\text{mol}}$ [ $\mu\text{M}/\text{min}$ ]	$r_0$ [ $\mu\text{M}/\text{min}$ ]	$\phi_0$ [ $10^{-3}$ ]
2,4,6-Trinitrotoluol	186	0,35	1,88
2,4-Dinitrotoluol	186	$\leq 0,30^a$	$\leq 1,61$
2,6-Dinitrotoluol	170	0,80	4,71
2-Nitrotoluol	170	2,47	14,53
3-Nitrotoluol	160	2,23	13,94
4-Nitrotoluol	152	0,87	5,72
1,3,5-Trinitrobenzol	172	$\leq 0,30^a$	$\leq 1,74$
1,2-Dinitrobenzol	152	0,47	3,09
1,4-Dinitrobenzol	132	$\leq 0,30^a$	$\leq 2,27$
Mononitrobenzol	119	0,61	5,12
2,6-Diamino-4-Nitrotoluol	143	0,88	6,15
2-Amino-4,6-Dinitrotoluol	172	2,16	15,10
4-Amino-2,6-Dinitrotoluol	172	0,59	3,43
2-Amino-4-Nitrotoluol	188	0,38	2,02
4,6-Dinitro-o-Kresol	143	$\leq 0,30^a$	$\leq 2,10$
2,4-Dinitrophenol	119	0,88	7,39
4-Nitrophenol	121	0,67	5,54

a) Umsatz  $\leq 3 \%$  nach 10 Minuten

In Abbildung 4.1.3 sind die zeitlichen Änderungen der Konzentrationen von vier Nitroaromaten während dieser Behandlung exemplarische dargestellt. Die Änderung korreliert gut mit einer Kinetik pseudo-erster Ordnung.

Die Tabelle 4.1.5 zeigt die Anfangsquantenausbeuten und die Anfangsreaktionsgeschwindigkeiten der photochemischen Behandlung des 2,4,6-Trinitrotoluol in Abhängigkeit von der Gluconat-Konzentration. Im Gegensatz zur photochemischen Umwandlung in Anwesenheit von Oxalat-Ionen zeigt 2,4,6-Trinitrotoluol bei höheren Konzentrationen der Gluconat-Ionen keine eindeutige Transformation.

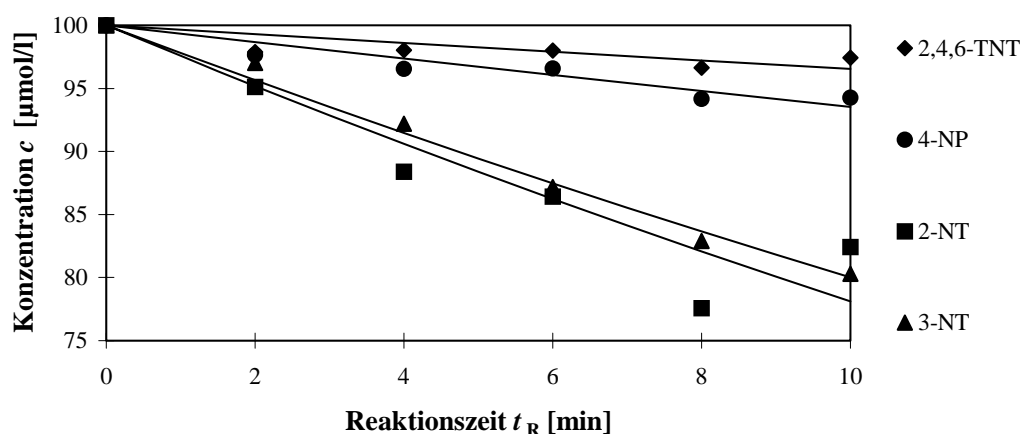


Abbildung 4.1.3: Änderung der Konzentration während einer photochemischen Transformation von Nitroaromaten mit Komplexen des Eisen(III)-gluconats:  $c_0(\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3) = 100 \mu\text{M}$ ,  $c_0(\text{Gluconat}) = 150 \mu\text{M}$ , luftgesättigte Lösung,  $\text{pH} = 3$ ,  $\vartheta = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ . Nitroaromaten: 2,4,6-TNT (2,4,6-Trinitrotoluol), 4-NP (4-Nitrophenol), 2-NT (2-Nitrotoluol), 3-NT (3-Nitrotoluol).

Tabelle 4.1.5: Quantenausbeute  $\phi_0$  und Anfangsreaktionsgeschwindigkeit  $r_0$  und der molare Photostrom  $\Phi_{\text{mol}}$  für die Photooxidation von 2,4,6-Trinitrotoluol mit Fe(III)-Komplexen in Abhängigkeit von der Gluconat-Konzentration:  $c_0(2,4,6\text{-Trinitrotoluol}) = 100 \mu\text{M}$ ,  $c_0(\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3) = 100 \mu\text{M}$ ,  $V_R = 5 \text{ ml}$ ,  $\text{pH} = 3$ ,  $\vartheta = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\Phi_{\text{mol}} = 142 \mu\text{M/min}$ ,  $t_R = 10 \text{ min}$ , luftgesättigte Lösung,  $\lambda = 300 - 400 \text{ nm}$ .

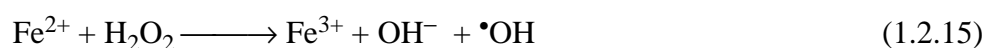
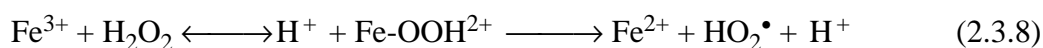
$c_0(\text{Gluconat})$	$r_0$	$\phi_0$
[ $\mu\text{M}$ ]	[ $\mu\text{M/min}$ ]	[ $10^{-3}$ ]
100	$\leq 0,30^{\text{a}}$	$\leq 2,11$
150	$\leq 0,30^{\text{a, b}}$	$\leq 1,61$
300	$\leq 0,30^{\text{a}}$	$\leq 2,11$
600	$\leq 0,30^{\text{a}}$	$\leq 2,11$
900	$\leq 0,30^{\text{a}}$	$\leq 2,11$
1200	$\leq 0,30^{\text{a}}$	$\leq 2,11$
2000	$\leq 0,30^{\text{a}}$	$\leq 2,11$

a) Umsatz  $\leq 3 \%$  nach 10 Minuten

b)  $\Phi_{\text{mol}} = 186 \mu\text{M/min}$

## 4.2 FENTON-REAKTION

Ein Gemisch aus Wasserstoffperoxid und Eisen(II)-Salzen wird als FENTONS-Reagenz bezeichnet und bildet Hydroxyl-Radikale. Hierbei oxidiert Wasserstoffperoxid vorhandene Eisen(II)-Verbindungen in einer Dunkelreaktion schnell zu Fe(III)-Verbindungen. Liegt in diesem System  $\text{H}_2\text{O}_2$  in großen Überschüssen vor, so existieren in dieser Lösung nur geringe Mengen Eisen mit der zweiwertigen Oxidationsstufe. Fe(III)-Ionen katalysieren ebenfalls die Bildung von Hydroxyl-Radikalen aus Wasserstoffperoxid. In der folgenden Untersuchung wird Eisen(III)- anstatt Eisen(II)-sulfat als Katalysator mit Wasserstoffperoxid kombiniert und mit verschiedenen Nitroaromaten im Dunkeln versetzt:



Die generierten Hydroxyl-Radikale sollen die vorhandenen Nitroaromaten oxidativ degradieren. Weiterhin wird die Wirkung von organischen Komplexbildnern auf die Transformation der Nitroaromaten durch eine FENTON-Reaktion überprüft.

### 4.2.1 FENTON-REAKTION MIT EISEN(III)-SULFAT

Die Tabelle 4.2.1 zeigt die Ergebnisse für eine FENTON-Reaktion verschiedener Nitroaromaten.

Tabelle 4.2.1: Anfangsreaktionsgeschwindigkeit  $r_0$  einer FENTON-Reaktion von Nitroaromaten:  $c_0(\text{Nitroaromat}) = 100 \mu\text{M}$ ,  $c_0(\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3) = 100 \mu\text{M}$ ,  $c_0(\text{H}_2\text{O}_2) = 19,6 \text{ mM}$ , luftgesättigte Lösung,  $t_R = 10 \text{ min}$ ,  $\text{pH} = 3$ ,  $V_R = 5 \text{ ml}$ ,  $\vartheta = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Nitroaromat	$r_0$
	[ $\mu\text{M}/\text{min}$ ]
2,4,6-Trinitrotoluol	0,76
2,4-Dinitrotoluol	3,26
2,6-Dinitrotoluol	0,99
2-Nitrotoluol	3,72

Fortsetzung Tabelle 4.2.2

3-Nitrotoluol	18,17
4-Nitrotoluol	2,33
1,3,5-Trinitrobenzol	0,78
1,2-Dinitrobenzol	3,64
1,4-Dinitrobenzol	1,25
Mononitrobenzol	2,68
2,6-Diamino-4-Nitrotoluol	121,35
2-Amino-4,6-Dinitrotoluol	50, 02
4-Amino-2,6-Dinitrotoluol	55,37
2-Amino-4-Nitrotoluol	81,70
4,6-Dinitro-o-Kresol	5,78
2,4-Dinitrophenol	13,83
4-Nitrophenol	63,63

Abbildung 4.2.1 zeigt die zeitliche Konzentrationsänderung von vier Nitroaromaten bei einer Umsetzung mit FENTONS-Reagenz. Die oxidative Umwandlung der Nitroaromaten wird gut durch ein Geschwindigkeitsgesetz pseudo-erster Ordnung bezüglich des organischen Substrats beschrieben.

Alle eingesetzten Nitroaromaten werden eindeutig umgesetzt. Unter den gegebenen Versuchsbedingungen weisen die Aminonitrotoluole und Nitrophenole höhere Reaktionsgeschwindigkeiten auf als die Nitrotoluole und Nitrobenzole. Die Abbaugeschwindigkeiten hängen stark von der Anzahl der Nitro-Substituenten ab. Mit zunehmender Zahl der Nitro-Gruppen sinkt die Reaktionsgeschwindigkeit der Nitroaromaten mit den gebildeten •OH-Radikalen. 2,4,6-Trinitrotoluol und 1,3,5-Trinitrobenzol werden durch FENTONS-Reagenz nahezu nicht transformiert. Die Mono- und Dinitroaromaten reagieren in einer Dunkelreaktion besser als die Trinitroverbindungen. Bei den Nitrotoluolen nehmen die Reaktionsgeschwindigkeiten in der Reihenfolge 3-Nitrotoluol > 2-Nitrotoluol > 4-Nitrotoluol  $\approx$  2,4-Dinitrotoluol > 2,6-Dinitrotoluol > 2,4,6-Trinitrotoluol ab. Das 1,2-Dinitrobenzol weist eine höhere Geschwindigkeit für die Umwandlung als das Mononitrobenzol auf.

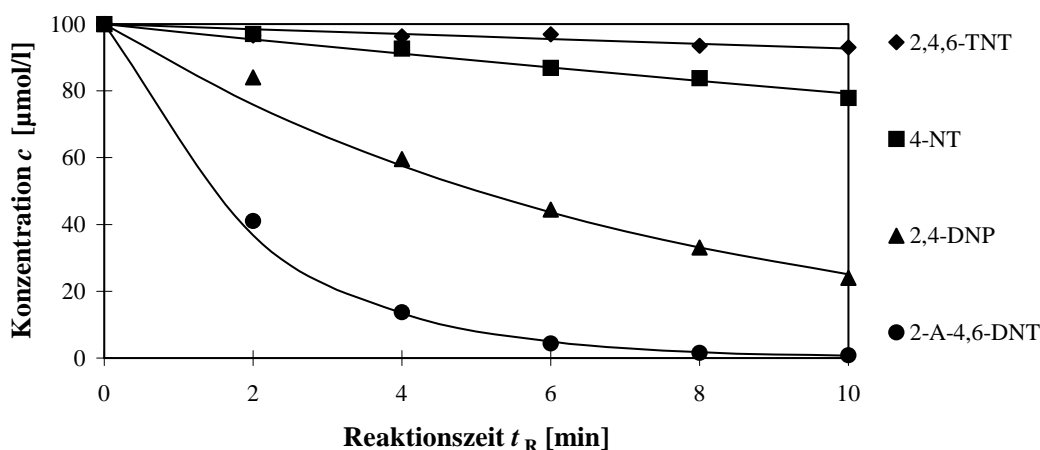


Abbildung 4.2.1: Konzentration-Zeit-Diagramme für eine FENTON-Reaktion von Nitroaroma-ten:  $c_0(\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3) = 100 \mu\text{M}$ ,  $c_0(\text{H}_2\text{O}_2) = 19,6 \text{ mM}$ , luftgesättigte Lösung,  $\text{pH} = 3$ ,  $\vartheta = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ . Nitroaromaten: 2,4,6-TNT (2,4,6-Trinitrotoluol), 4-NT (4-Nitrotoluol), 2,4-DNP (2,4-Di-nitrophenol), 2-A-4,6-DNT (2-Amino-4,6-Dinitrotoluol).

#### 4.2.2 FENTON-REAKTION MIT EISEN(III)-OXALAT-KOMPLEXEN

In Tabelle 4.2.2 die Ergebnisse für die Reaktion der Nitroaromaten mit FENTONS-Reagenz in Gegenwart von Oxalat-Ionen zusammengestellt. Die Abbaugeschwindigkeiten hängen auch hier stark von der Anzahl der Nitro-Substituenten ab. Im Vergleich zur Reaktion ohne Kom-plexbildner verlangsamten die Oxalat-Ionen die Reaktion der Nitroaromaten mit den Hydroxyl-Radikalen (siehe Tabelle 4.2.1). Dagegen führt die Zugabe der Oxalat-Ionen bei 1,4-Dinitrobenzol und Mononitrobenzol zu einer Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit. 1,3,5-Trinitrobenzol zeigt keinen signifikanten Umsatz.

Tabelle 4.2.2: Anfangsreaktionsgeschwindigkeit  $r_0$  einer FENTON-Reaktion von Nitroaroma-ten mit Komplexen des Eisen(III)-oxalats:  $c_0(2,4,6\text{-Trinitrotoluol}) = 100 \mu\text{M}$ ,  $c_0(\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3) = 100 \mu\text{M}$ ,  $c_0(\text{Oxalat}) = 150 \mu\text{M}$ ,  $c_0(\text{H}_2\text{O}_2) = 19,6 \text{ mM}$ ,  $t_R = 10 \text{ min}$ ,  $V_R = 5 \text{ ml}$ ,  $\text{pH} = 3$ , luftge-sättigte Lösung,  $\vartheta = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Nitroaromat	$r_0$
	[ $\mu\text{M}/\text{min}$ ]
2,4,6-Trinitrotoluol	0,56
2,4-Dinitrotoluol	1,52
2,6-Dinitrotoluol	0,93
2-Nitrotoluol	1,78

Fortsetzung Tabelle 4.2.2

3-Nitrotoluol	6,18
4-Nitrotoluol	1,58
1,3,5-Trinitrobenzol	$\leq 0,30^a$
1,2-Dinitrobenzol	1,73
1,4-Dinitrobenzol	2,47
Mononitrobenzol	19,20
2,6-Diamino-4-Nitrotoluol	98,25
2-Amino-4,6-Dinitrotoluol	39,89
4-Amino-2,6-Dinitrotoluol	43,78
2-Amino-4-Nitrotoluol	39,36
4,6-Dinitro-o-Kresol	2,34
2,4-Dinitrophenol	5,88
4-Nitrophenol	51,97

a) Umsatz  $\leq 3$  % nach 10 Minuten

In Abbildung 4.2.2 sind für vier Nitroaromaten exemplarische Konzentrations-Zeit-Verläufe für eine FENTON-Reaktion dargestellt. Die oxidative Umwandlung der Nitroaromaten wird gut durch ein Geschwindigkeitsgesetz pseudo-erster Ordnung bezüglich des organischen Substrats beschrieben.

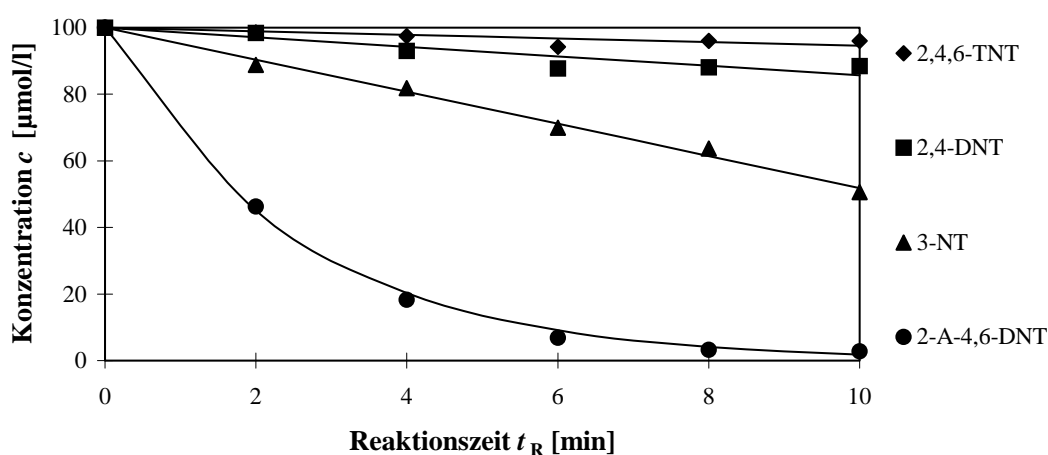


Abbildung 4.2.2: Konzentration-Zeit-Diagramme für eine FENTON-Reaktion von Nitroaromaten mit Komplexen des Eisen(III)-oxalats:  $c_0(\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3) = 100 \mu\text{M}$ ,  $c_0(\text{H}_2\text{O}_2) = 19,6 \text{ mM}$ ,  $c_0(\text{Oxalat}) = 150 \mu\text{M}$ ,  $\text{pH} = 3$ ,  $\vartheta = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ , luftgesättigte Lösung. Nitroaromaten: 2,4,6-TNT (2,4,6-Trinitrotoluol), 2,4-DNT (2,4-Dinitrotoluol), 3-NT (3-Nitrotoluol), 2-A-4,6-DNT (2-Amino-4,6-Dinitrotoluol).



Die folgende Tabelle zeigt die Anfangsreaktionsgeschwindigkeiten  $r_0$  des 2,4,6-Trinitrotoluol mit FENTONS-Reagenz in Abhängigkeit von der Konzentration der Oxalat-Ionen. Das 2,4,6-Trinitrotoluol wird in dem untersuchten Konzentrationsbereich nicht signifikant transformiert.

Tabelle 4.2.3: Anfangsreaktionsgeschwindigkeiten  $r_0$  einer FENTON-Reaktion des 2,4,6-Trinitrotoluol mit Komplexen des Eisen(III)-oxalats in Abhängigkeit von der Konzentration der Oxalat-Ionen:  $c_0(2,4,6\text{-Trinitrotoluol}) = 100 \text{ } \mu\text{M}$ ,  $c_0(\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3) = 100 \text{ } \mu\text{M}$ ,  $c_0(\text{H}_2\text{O}_2) = 19,6 \text{ mM}$ ,  $t_R = 10 \text{ min}$ ,  $\text{pH} = 3$ , luftgesättigte Lösung,  $V_R = 5 \text{ ml}$ ,  $\vartheta = 30 \text{ } ^\circ\text{C}$ .

$c_0(\text{Oxalat})$	$r_0$
[ $\mu\text{M}$ ]	[ $\mu\text{M}/\text{min}$ ]
100	$\leq 0,30^a$
150	$\leq 0,30^a$
300	$\leq 0,30^a$
600	$\leq 0,30^a$
900	$\leq 0,30^a$
1200	$\leq 0,30^a$
2000	$\leq 0,30^a$

a) Umsatz  $\leq 3 \text{ } \%$  nach 10 Minuten

### 4.2.3 FENTON-REAKTION MIT EISEN(III)-GLUCONAT-KOMPLEXEN

Die Reaktionsgeschwindigkeiten sind stark von der Anzahl der Nitro-Substituenten abhängig. Bei diesem Verfahren reagieren die Aminonitrotoluole und Nitrophenole schneller als die Nitrotoluole und Nitrobenzole. Die Zugabe der Gluconat-Ionen steigern die Reaktionsgeschwindigkeit der Nitrotoluole, Nitrobenzole und von 4-Nitrophenol. Allerdings werden im Vergleich zur FENTON-Reaktion die Aminonitroaromaten und das 2,4-Dinitrophenol langsamer umgewandelt. Sehr langsam werden 2,4,6-Trinitrotoluol und 1,3,5-Trinitrobenzol transformiert. Die Anfangsreaktionsgeschwindigkeiten der verwendeten Nitroaromaten für eine FENTON-Reaktion in Anwesenheit von Gluconat-Ionen sind in Tabelle 4.2.4 zusammengestellt.

Tabelle 4.2.4: Anfangsreaktionsgeschwindigkeit  $r_0$  einer FENTON-Reaktion von Nitroaromaten mit Komplexen des Eisen(III)-Gluconats:  $c_0(\text{Nitroaromat}) = 100 \mu\text{M}$ ,  $c_0(\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3) = 100 \mu\text{M}$ ,  $c_0(\text{Gluconat}) = 150 \mu\text{M}$ ,  $c_0(\text{H}_2\text{O}_2) = 19,6 \text{ mM}$ ,  $V_R = 5 \text{ ml}$ ,  $\text{pH} = 3$ , luftgesättigte Lösung,  $\vartheta = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t_R = 10 \text{ min}$ .

Nitroaromat	$r_0$ [ $\mu\text{M}/\text{min}$ ]
2,4,6-Trinitrotoluol	0,33
2,4-Dinitrotoluol	3,52
2,6-Dinitrotoluol	1,41
2-Nitrotoluol	4,60
3-Nitrotoluol	12,60
4-Nitrotoluol	1,72
1,3,5-Trinitrobenzol	0,51
1,2-Dinitrobenzol	3,33
1,4-Dinitrobenzol	4,65
Mononitrobenzol	25,5
2,6-Diamino-4-Nitrotoluol	74,45
2-Amino-4,6-Dinitrotoluol	40,33
4-Amino-2,6-Dinitrotoluol	30,12
2-Amino-4-Nitrotoluol	70,30
4,6-Dinitro-o-Kresol	3,90
2,4-Dinitrophenol	13,42
4-Nitrophenol	69,40

Abbildung 4.2.3 zeigt für vier Nitroaromaten exemplarische Konzentrations-Zeit-Verläufe einer FENTON-Reaktion mit Eisen(III)-Gluconat-Komplexen. Die oxidative Umwandlung der Nitroaromaten wird gut durch ein Geschwindigkeitsgesetz pseudo-erster Ordnung bezüglich des organischen Substrats beschrieben.

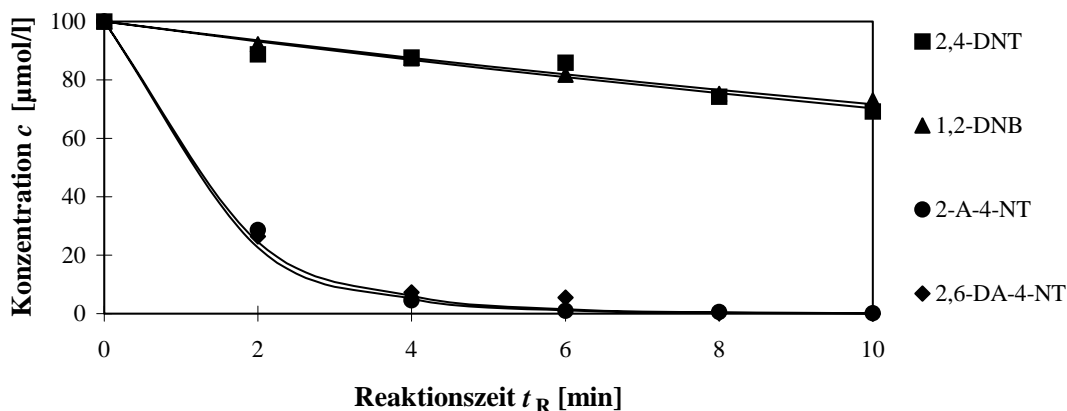


Abbildung 4.2.3: Änderung der Konzentration während einer FENTON-Reaktion von Nitroaromaten in Anwesenheit von Komplexen des Eisen(III)-Gluconats:  $c_0(\text{H}_2\text{O}_2) = 19,6 \text{ mM}$ ,  $c_0(\text{Gluconat}) = 150 \text{ }\mu\text{M}$ ,  $c_0(\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3) = 100 \text{ }\mu\text{M}$ ,  $\text{pH} = 3$ ,  $\vartheta = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ , luftgesättigte Lösung. Nitroaromaten: 2,4-DNT (2,4-Dinitrotoluol), 1,2-DNB (1,2-Dinitrobenzol), 2-A-4-NT (2-Amino-4-Nitrotoluol), 2,6-DA-4-NT (2,6-Diamino-4-Nitrotoluol).

Der Einfluss der Gluconat-Ionen-Konzentration auf die Umwandlungsgeschwindigkeit des 2,4,6-Trinitrotoluol durch FENTONS-Reagenz ist untersucht worden. Die Geschwindigkeit der Transformation wurde durch höhere Gluconat-Konzentrationen nicht nachhaltig gesteigert (siehe Tabelle 4.2.5).

Tabelle 4.2.5: Anfangsreaktionsgeschwindigkeit  $r_0$  einer FENTON-Reaktion von 2,4,6-Trinitrotoluol mit Eisen(III)-Gluconat-Komplexen in Abhängigkeit von der Gluconat-Ionen-Konzentration:  $c_0(2,4,6\text{-Trinitrotoluol}) = 100 \text{ }\mu\text{M}$ ,  $c_0(\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3) = 100 \text{ }\mu\text{M}$ ,  $c_0(\text{H}_2\text{O}_2) = 19,6 \text{ mM}$ ,  $t_R = 10 \text{ min}$ , luftgesättigte Lösung,  $\text{pH} = 3$ ,  $V_R = 5 \text{ ml}$ ,  $\vartheta = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ .

$c_0(\text{Gluconat})$	$r_0$
[ $\mu\text{M}$ ]	[ $\mu\text{M/min}$ ]
100	1,05
150	$\leq 0,30^a$
300	1,09

Fortsetzung Tabelle 4.2.5

600	0,47
900	$\leq 0,30^a$
1200	$\leq 0,30^a$
2000	$\leq 0,30^a$

a) Umsatz  $\leq 3$  % nach 10 Minuten

### 4.3 PHOTOLYSE VON WASSERSTOFFPEROXID

In Tabelle 4.3.1 sind die ermittelten Daten zur Photooxidation der verschiedenen Nitroaromaten in Anwesenheit von Wasserstoffperoxid unter den verwendeten Versuchsbedingungen aufgeführt. Die behandelten Nitroaromaten zeigen nur eine geringe photochemische Transformation in Gegenwart von  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Unter den verwendeten Bedingungen werden 2,4-, 2,6-Dinitrotoluol, 1,2-, 1,4-Dinitrobenzol, 2,4-Dinitrophenol und 4-Nitrophenol nicht ausreichend umgesetzt.

Tabelle 4.3.1: Anfangsquantenausbeute  $\phi_0$ , Anfangsreaktionsgeschwindigkeit  $r_0$  und der molare Photonenstrom  $\Phi_{\text{mol}}$  für die Photooxidation von Nitroaromaten mit Wasserstoffperoxid:  $c_0(\text{Nitroaromat}) = 100 \mu\text{M}$ ,  $c_0(\text{H}_2\text{O}_2) = 19,6 \text{ mM}$ ,  $V_R = 5 \text{ ml}$ , luftgesättigte Lösung,  $\lambda = 300 - 400 \text{ nm}$ ,  $\text{pH} = 3$ ,  $\vartheta = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t_R = 10 \text{ min}$ .

Nitroaromat	$\Phi_{\text{mol}}$ [ $\mu\text{M}/\text{min}$ ]	$r_0$ [ $\mu\text{M}/\text{min}$ ]	$\phi_0$ [ $10^{-3}$ ]
2,4,6-Trinitrotoluol	182	0,66	3,63
2,4-Dinitrotoluol	170	$\leq 0,30^{\text{a}}$	$\leq 1,76$
2,6-Dinitrotoluol	170	$\leq 0,30^{\text{a}}$	$\leq 1,76$
2-Nitrotoluol	170	0,90	5,29
3-Nitrotoluol	160	1,65	9,69
4-Nitrotoluol	152	1,01	6,64
1,3,5-Trinitrobenzol	176	0,48	2,73
1,2-Dinitrobenzol	152	$\leq 0,30^{\text{a}}$	$\leq 1,97$
1,4-Dinitrobenzol	176	$\leq 0,30^{\text{a}}$	$\leq 1,70$
Mononitrobenzol	166	1,08	6,51
2,6-Diamino-4-Nitrotoluol	143	1,60	11,19
2-Amino-4,6-Dinitrotoluol	172	1,09	6,34
4-Amino-2,6-Dinitrotoluol	172	0,77	4,48
2-Amino-4-Nitrotoluol	188	0,81	4,31
4,6-Dinitro-o-Kresol	121	0,96	7,93
2,4-Dinitrophenol	166	$\leq 0,30^{\text{a}}$	$\leq 1,81$
4-Nitrophenol	166	$\leq 0,30^{\text{a}}$	$\leq 1,81$

a) Umsatz  $\leq 3 \%$  nach 10 Minuten

In Abbildung 4.3.1 sind exemplarische Konzentration-Zeit-Diagramme für eine Photooxidation von Nitroaromaten in Gegenwart von Wasserstoffperoxid dargestellt. Der lichtinduzierte Abbau der Nitroaromaten in Anwesenheit von Wasserstoffperoxid korreliert mit einer Kinetik pseudo-erster Ordnung.

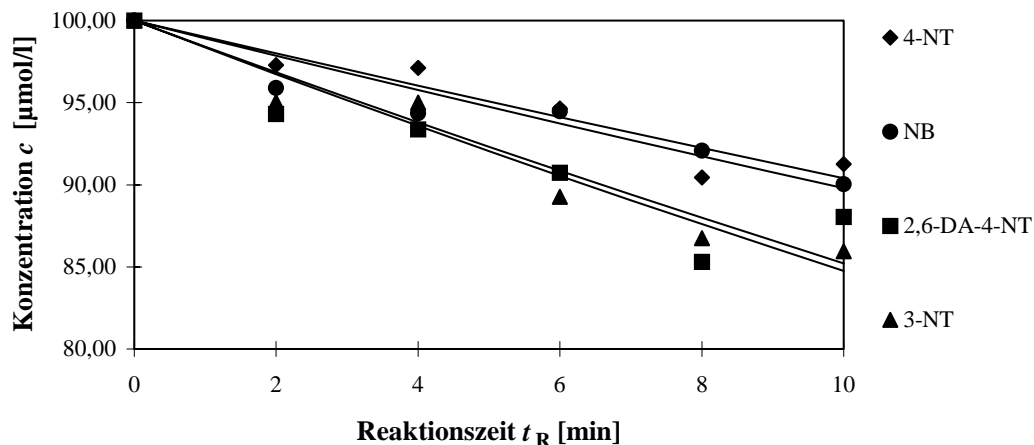


Abbildung 4.3.1: Konzentration-Zeit-Diagramm für eine Photooxidation von Nitroaromaten in Gegenwart von  $\text{H}_2\text{O}_2$ :  $c_0(\text{H}_2\text{O}_2) = 19,6 \text{ mM}$ , luftgesättigte Lösung,  $\text{pH} = 3$ ,  $\vartheta = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ . Nitroaromaten: 4-NT (4-Nitrotoluol), NB (Mononitrobenzol), 2,6-DA-4-NT (2,6-Diamino-4-Nitrotoluol), 3-NT (3-Nitrotoluol).

## 4.4 PHOTOLYSE VON NITROAROMATEN

In Tabelle 4.4.1 werden die Anfangsquantenausbeuten  $\phi_0$ , die Anfangsreaktionsgeschwindigkeiten  $r_0$  und die molaren Photonenströme der Photolyse der Nitroaromaten unter den angewandten Versuchsbedingungen dokumentiert. Die nitroaromatischen Verbindungen zeigen bei den hier verwendeten Versuchsbedingungen nur Umsätze unterhalb der Fehlergrenze der Analytik. Auch die das eingestrahlte Licht besser absorbierenden Nitrophenole und Aminoverbindungen weisen unter den gewählten Reaktionsbedingungen keine photochemische Transformation auf.

Tabelle 4.4.1: Quantenausbeute  $\phi_0$ , Anfangsreaktionsgeschwindigkeit  $r_0$  und der molare Photonenstrom  $\Phi_{\text{mol}}$  für die Photolyse von Nitroaromaten:  $c_0(\text{Nitroaromat}) = 100 \text{ } \mu\text{M}$ , luftgesättigte Lösung,  $V_R = 5 \text{ ml}$ ,  $\lambda = 300 - 400 \text{ nm}$ ,  $\text{pH} = 3$ ,  $t_R = 10 \text{ min}$ ,  $\vartheta = 30 \text{ } ^\circ\text{C}$ .

Nitroaromat	$\Phi_{\text{mol}}$ [ $\mu\text{M}/\text{min}$ ]	$r_0$ [ $\mu\text{M}/\text{min}$ ]	$\phi_0$ [ $10^{-3}$ ]
2,4,6-Trinitrotoluol	180	$\leq 0,30^{\text{a}}$	$\leq 1,67$
2,4-Dinitrotoluol	170	$\leq 0,30^{\text{a}}$	$\leq 1,76$
2,6-Dinitrotoluol	170	$\leq 0,30^{\text{a}}$	$\leq 1,76$
2-Nitrotoluol	170	$\leq 0,30^{\text{a}}$	$\leq 1,79$
3-Nitrotoluol	160	$\leq 0,30^{\text{a}}$	$\leq 1,88$
4-Nitrotoluol	152	$\leq 0,30^{\text{a}}$	$\leq 1,79$
1,3,5-Trinitrobenzol	180	$\leq 0,30^{\text{a}}$	$\leq 1,67$
1,2-Dinitrobenzol	152	$\leq 0,30^{\text{a}}$	$\leq 1,97$
1,4-Dinitrobenzol	176	$\leq 0,30^{\text{a}}$	$\leq 1,70$
Mononitrobenzol	166	$\leq 0,30^{\text{a}}$	$\leq 1,81$
2,6-Diamino-4-Nitrotoluol	143	$\leq 0,30^{\text{a}}$	$\leq 2,10$
2-Amino-4,6-Dinitrotoluol	172	$\leq 0,30^{\text{a}}$	$\leq 1,74$
4-Amino-2,6-Dinitrotoluol	172	$\leq 0,30^{\text{a}}$	$\leq 1,74$
2-Amino-4-Nitrotoluol	188	$\leq 0,30^{\text{a}}$	$\leq 1,67$
4,6-Dinitro-o-Kresol	121	$\leq 0,30^{\text{a}}$	$\leq 2,45$
2,4-Dinitrophenol	166	$\leq 0,30^{\text{a}}$	$\leq 1,81$
4-Nitrophenol	166	$\leq 0,30^{\text{a}}$	$\leq 1,81$

a) Umsatz  $\leq 3 \text{ } \%$  nach 10 Minuten

## 4.5 PHOTO-FENTON-SYSTEM

In den folgenden Kapiteln werden die Resultate der Untersuchung in einem Photo-FENTON-System mit verschiedenen Nitroaromaten vorgestellt. Weiterhin wird die Wirkung organischer Komplexbildner auf dieses Verfahren dokumentiert.

In saurer Lösung liegen Eisen(III)-Ionen überwiegend als  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ -Komplexe vor [128]. Ein Eisen(III)-hydroxo-Komplex absorbiert Licht im eingestrahnten. Dieser Komplex bildet bei Belichtung mit UV-Licht einen LMCT-Komplex [211]. Bei einer Photolyse der aquotisierten Fe(III)-Ionen können die angeregten LMCT-Komplexe in Eisen(II)-Ionen und Hydroxyl-Radikale dissoziieren. Anschließend vermag das photoreduzierte Eisen in einer Dunkelreaktion („klassische“ FENTON-Reaktion) mit Wasserstoffperoxid weitere Hydroxyl-Radikale freizusetzen. Die generierten  $\cdot\text{OH}$ -Radikale degradieren anschließend die vorhandenen Nitroaromaten.

### 4.5.1 PHOTO-FENTON-REAKTION MIT EISEN(III)-HYDROXO-KOMPLEXEN

Die dokumentierten Daten zeigen einen wesentlich schnelleren Abbau der untersuchten Nitroaromaten im Vergleich zu einer homogenen Photolyse (Tabelle 4.4.1), einer Photooxidation mit Wasserstoffperoxid (Tabelle 4.3.1) und einem photochemischen Abbau in Gegenwart von Eisen(III)-hydroxo-Komplexen (Tabelle 4.1.1). Außerdem werden die Reaktionsgeschwindigkeiten der Nitrotoluole und der Nitrobenzole erheblich gesteigert. Dagegen wird die Transformation der Amino- und Hydroxyaromaten nicht beschleunigt im Vergleich zu einer FENTON-Reaktion (Tabelle 4.2.1). In Tabelle 4.5.1 werden die Anfangsreaktionsgeschwindigkeiten und Quantenausbeuten für eine Photo-FENTON-Reaktion verschiedener Nitroaromaten bei einem pH-Wert von 3 aufgeführt.

Tabelle 4.5.1: Quantenausbeute  $\phi_0$ , Anfangsreaktionsgeschwindigkeit  $r_0$  und der molare Photonenstrom  $\Phi_{\text{mol}}$  für eine Photo-FENTON-Reaktion von siebzehn Nitroaromaten:  $c_0(\text{Nitroaromat}) = 100 \mu\text{M}$ ,  $c_0(\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3) = 100 \mu\text{M}$ ,  $c_0(\text{H}_2\text{O}_2) = 19,6 \text{ mM}$ , luftgesättigte Lösung,  $\lambda = 300 - 400 \text{ nm}$ ,  $t_{\text{R}} = 10 \text{ min}$ ,  $V_{\text{R}} = 5 \text{ ml}$ ,  $\text{pH} = 3$ ,  $\vartheta = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Nitroaromat	$\Phi_{\text{mol}}$	$r_0$	$\phi_0$
	[ $\mu\text{M}/\text{min}$ ]	[ $\mu\text{M}/\text{min}$ ]	[ $10^{-3}$ ]
2,4,6-Trinitrotoluol	182	2,81	15,38
2,4-Dinitrotoluol	170	10,02	58,94



Fortsetzung Tabelle 4.5.2

2,6-Dinitrotoluol	170	5,48	32,24
2-Nitrotoluol	148	32,24	217,84
3-Nitrotoluol	160	15,49	96,81
4-Nitrotoluol	152	14,47	95,20
1,3,5-Trinitrobenzol	176	1,40	7,95
1,2-Dinitrobenzol	152	7,67	50,46
1,4-Dinitrobenzol	176	3,53	20,06
Mononitrobenzol	166	11,13	67,05
2,6-Diamino-4-Nitrotoluol	143	124,05	867,48
2-Amino-4,6-Dinitrotoluol	172	70,63	410,64
4-Amino-2,6-Dinitrotoluol	172	64,75	376,45
2-Amino-4-Nitrotoluol	188	93,39	496,76
4,6-Dinitro-o-Kresol	121	13,26	109,59
2,4-Dinitrophenol	166	24,24	146,02
4-Nitrophenol	166	85,26	513,61

a) Umsatz  $\leq 3$  % nach 10 Minuten

Abbildung 4.5.1 zeigt vier exemplarische Konzentration-Zeit-Diagramme von Nitroaromaten während einer Photo-FENTON-Reaktion bei einem pH-Wert von 3 und einer Reaktionstemperatur von 30 °C.

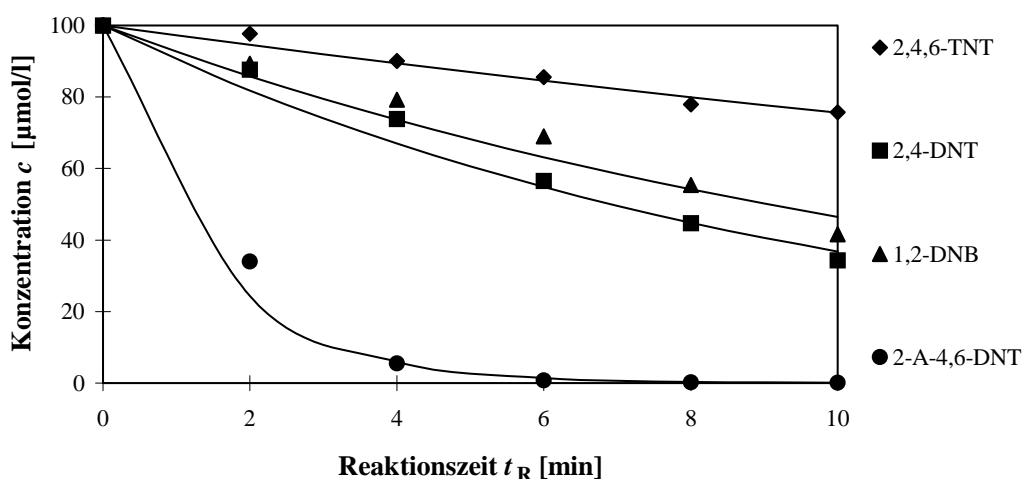


Abbildung 4.5.1: Konzentration-Zeit-Diagramme für die Photo-FENTON-Reaktion von Nitroaromaten:  $c_0(\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3) = 100 \mu\text{M}$ ,  $c_0(\text{H}_2\text{O}_2) = 19,6 \text{ mM}$ ,  $\text{pH} = 3$ ,  $\vartheta = 30 \text{ °C}$ , luftgesättigte Lösung. Nitroaromaten: 2,4,6-TNT (2,4,6-Trinitrotoluol), 2,4-DNT (2,4-Dinitrotoluol), 1,2-DNB (1,2-Dinitrobenzol), 2-A-4,6-DNT (2-Amino-4,6-Dinitrotoluol).

Alle untersuchten Nitroaromaten, bis auf 1,3,5-Trinitrobenzol, zeigen bei einer Photo-FENTON-Reaktion eine Konzentrationsabnahme. Die Transformation der Nitroaromaten kann gut durch ein Geschwindigkeitsgesetz pseudo-erster Ordnung bezüglich des organischen Substrats beschrieben werden.

#### 4.5.2 PHOTO-FENTON-REAKTIONEN MIT EISEN(III)-OXALAT-KOMPLEXEN

In der folgenden Tabelle sind die Quantenausbeuten und die Anfangsreaktionsgeschwindigkeiten für eine Photo-FENTON-Reaktion der eingesetzten Nitroaromaten in Gegenwart von Oxalat-Ionen zusammengefasst. In der Regel wird die Quantenausbeute aller Nitrobenzole und Nitrotoluole sehr stark beschleunigt. Die bestimmten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung sind im Vergleich zur Photo-FENTON-Reaktion ohne Komplexbildner durchweg größer. Dabei wird selbst 1,3,5-Trinitrobenzol signifikant transformiert.

Tabelle 4.5.2: Quantenausbeute  $\phi_0$ , Anfangsreaktionsgeschwindigkeit  $r_0$  und molarer Photonenstrom  $\Phi_{\text{mol}}$  für eine Photo-FENTON-Reaktion von Nitroaromaten in Gegenwart von Oxalat-Ionen:  $c_0(\text{Nitroaromat}) = 100 \text{ } \mu\text{M}$ ,  $c_0(\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3) = 100 \text{ } \mu\text{M}$ ,  $c_0(\text{H}_2\text{O}_2) = 19,6 \text{ mM}$ ,  $c_0(\text{Oxalat}) = 150 \text{ } \mu\text{M}$ ,  $\lambda = 300 - 400 \text{ nm}$ ,  $V_R = 5 \text{ ml}$ ,  $\text{pH} = 3$ ,  $\vartheta = 30 \text{ } ^\circ\text{C}$ , luftgesättigte Lösung,  $t_R = 10 \text{ min}$ .

Nitroaromat	$\Phi_{\text{mol}}$ [ $\mu\text{M}/\text{min}$ ]	$r_0$ [ $\mu\text{M}/\text{min}$ ]	$\phi_0$ [ $10^{-3}$ ]
2,4,6-Trinitrotoluol	186	4,60	24,73
2,4-Dinitrotoluol	170	20,36	119,76
2,6-Dinitrotoluol	152	18,99	124,93
2-Nitrotoluol	121	66,00	545,45
3-Nitrotoluol	148	69,06	466,62
4-Nitrotoluol	152	59,95	394,41
1,3,5-Trinitrobenzol	172	2,24	13,02
1,2-Dinitrobenzol	152	11,51	75,72
1,4-Dinitrobenzol	132	14,20	107,58
Mononitrobenzol	119	64,00	537,82
2,6-Diamino-4-Nitrotoluol	143	123,77	865,52
2-Amino-4,6-Dinitrotoluol	172	91,00	529,07

Fortsetzung Tabelle 4.5.2

4-Amino-2,6-Dinitrotoluol	172	73,82	429,19
2-Amino-4-Nitrotoluol	188	89,90	478,19
4,6-Dinitro-o-Kresol	143	36,04	25,20
2,4-Dinitrophenol	119	42,07	353,53
4-Nitrophenol	121	102,79	849,50

In Abbildung 4.5.2 werden die Konzentration-Zeit-Diagramme eines photoinduzierten Abbaus einiger Nitroaromaten in Gegenwart von Eisen(III)-oxalat-Komplexen und Wasserstoffperoxid dokumentiert. Die ermittelten Abbaukurven aller verwendeten Nitroaromaten korrelieren gut mit einer Kinetik pseudo-erster Ordnung bezüglich des eingesetzten Substrats.

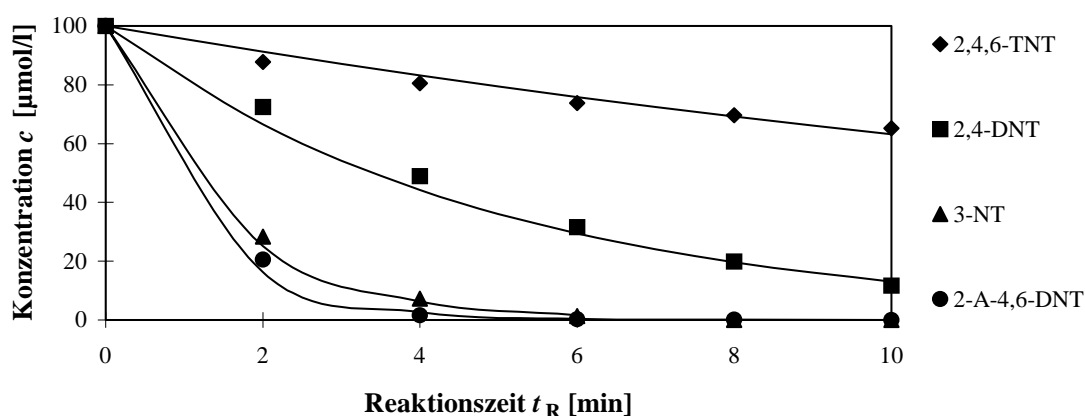


Abbildung 4.5.2: Änderung der Aromatenkonzentration während einer Photo-FENTON-Reaktion von Nitroaromaten in Gegenwart von Oxalat-Ionen:  $c_0(\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3) = 100 \mu\text{M}$ ,  $c_0(\text{Oxalat}) = 150 \mu\text{M}$ ,  $c_0(\text{H}_2\text{O}_2) = 19,6 \text{ mM}$ ,  $\text{pH} = 3$ ,  $\vartheta = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ , luftgesättigte Lösung. Nitroaromaten: 2,4,6-TNT (2,4,6-Trinitrotoluol), 2,4-DNT (2,4-Dinitrotoluol), 3-NT (3-Nitrotoluol), 2-A-4,6-DNT (2-Amino-4,6-Dinitrotoluol).

Die nachfolgende Tabelle dokumentiert den Einfluss der Oxalat-Ionen-Konzentration auf eine Photo-FENTON-Reaktion des 2,4,6-Trinitrotoluol bei einem pH-Wert von 3.

Tabelle 4.5.3: Quantenausbeute  $\phi_0$ , Anfangsreaktionsgeschwindigkeit  $r_0$  und der molare Photonenstrom  $\Phi_{\text{mol}}$  für eine Photo-FENTON-Reaktion von 2,4,6-Trinitrotoluol verschiedenen Oxalat-Ionen-Konzentrationen:  $c_0(2,4,6\text{-Trinitrotoluol}) = 100 \text{ } \mu\text{M}$ ,  $c_0(\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3) = 100 \text{ } \mu\text{M}$ ,  $c_0(\text{H}_2\text{O}_2) = 19,6 \text{ mM}$ ,  $c_0(\text{Oxalat}) = 150 \text{ } \mu\text{M}$ ,  $\lambda = 300 - 400 \text{ nm}$ ,  $V_R = 5 \text{ ml}$ ,  $\text{pH} = 3$ , luftgesättigte Lösung,  $\vartheta = 30 \text{ } ^\circ\text{C}$ ,  $t_R = 10 \text{ min}$ .

$c_0(\text{Oxalat})$	$\Phi_{\text{mol}}$	$r_0$	$\phi_0$
[ $\mu\text{M}$ ]	[ $\mu\text{M}/\text{min}$ ]	[ $\mu\text{M}/\text{min}$ ]	[ $10^{-3}$ ]
100	182	2,83	15,55
150	186	3,87	20,81
300	128	3,95	30,86
600	128	3,04	23,75
900	128	2,01	15,70
1200	128	1,63	12,73
2000	142	0,85	5,99

Mit zunehmender Konzentration des Komplexbildners steigt die Quantenausbeute der Umwandlung der Nitroaromaten zunächst an. Die Abbaugeschwindigkeit zeigt bei einem Eisen(III)/Oxalat-Ionen Konzentrationsverhältnis von 1:3 ein Maximum und sinkt mit weiter zunehmender Konzentration des Komplexbildners ab.

### 4.5.3 PHOTO-FENTON-REAKTIONEN MIT EISEN(III)-GLUCONAT-KOMPLEXEN

Hier wird der Auswirkung von Gluconat-Ionen auf eine Photo-FENTON-Reaktion mit verschiedenen Nitroaromaten vorgestellt. Zusätzlich wird die Konzentration des Gluconat-Ions bei einer Photo-FENTON-Reaktion mit 2,4,6-Trinitrotoluol bei einem pH-Wert von 3 variiert. Im Gegensatz zu einem System des Eisen(III)-oxalats sind Komplexe des Eisen(III)-gluconats auch im alkalischen pH-Bereich stabil [119]. Daher wird die Photo-FENTON-Reaktion mit 2,4,6-Trinitrotoluol bei pH-Werten größer 3 durchgeführt. Gleichzeitig wird in dieser Versuchsreihe die Konzentration des Komplexbildners variiert.

In Tabelle 4.5.4 sind die ermittelten Quantenausbeuten und Reaktionsgeschwindigkeiten für den untersuchten Nitroaromatenabbau bei Belichtung in Gegenwart von FENTONS-Reagenz und Gluconat-Ionen aufgeführt.

Tabelle 4.5.4: Quantenausbeute  $\phi_0$ , Anfangsreaktionsgeschwindigkeit  $r_0$  und der molare Photonenstrom  $\Phi_{\text{mol}}$  für die Photo-FENTON-Reaktion von Nitroaromaten in Anwesenheit von Gluconat-Ionen:  $c_0(\text{Nitroaromat}) = 100 \mu\text{M}$ ,  $c_0(\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3) = 100 \mu\text{M}$ ,  $c_0(\text{H}_2\text{O}_2) = 19,6 \text{ mM}$ ,  $c_0(\text{Gluconat}) = 150 \mu\text{M}$ ,  $\lambda = 300 - 400 \text{ nm}$ ,  $V_R = 5 \text{ ml}$ ,  $\text{pH} = 3$ ,  $\vartheta = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t_R = 10 \text{ min}$ , luftgesättigte Lösung.

Nitroaromat	$\Phi_{\text{mol}}$ [ $\mu\text{M}/\text{min}$ ]	$r_0$ [ $\mu\text{M}/\text{min}$ ]	$\phi_0$ [ $10^{-3}$ ]
2,4,6-Trinitrotoluol	186	3,15	16,94
2,4-Dinitrotoluol	186	19,10	102,69
2,6-Dinitrotoluol	170	12,22	71,88
2-Nitrotoluol	170	46,30	272,35
3-Nitrotoluol	160	52,64	329,00
4-Nitrotoluol	151	42,22	279,60
1,3,5-Trinitrobenzol	172	2,51	14,59
1,2-Dinitrobenzol	152	9,15	60,20
1,4-Dinitrobenzol	132	11,19	84,77
Mononitrobenzol	119	55,46	466,05
2,6-Diamino-4-Nitrotoluol	143	111,78	781,68
2-Amino-4,6-Dinitrotoluol	172	78,81	458,20
4-Amino-2,6-Dinitrotoluol	172	75,70	440,12

Fortsetzung Tabelle 4.5.4

2-Amino-4-Nitrotoluol	188	91,55	486,97
4,6-Dinitro-o-Kresol	143	15,83	110,70
2,4-Dinitrophenol	116	33,00	284,48
4-Nitrophenol	121	88,75	753,47

Alle eingesetzten Nitroaromaten werden unter den angegebenen Bedingungen abgebaut. In der Regel sind die dokumentierten Quantenausbeuten größer als bei einer „klassischen“ Photo-FENTON-Reaktion (vergleiche Tabelle 4.5.1). Allerdings sind die Photonenausbeuten überwiegend geringer als im Vergleich zur einer Photo-FENTON-Reaktion mit Oxalat-Ionen (vergleiche Tabelle 4.5.2). Die Quantenausbeuten der Aminonitroaromaten und Nitrophenole werden im Vergleich zu den übrigen untersuchten Nitroaromaten nicht so deutlich gesteigert. In Abbildung 4.5.3 werden exemplarische Konzentration-Zeit-Diagramme einer Photo-FENTON-Reaktion von vier Nitroaromaten in Gegenwart von Gluconat-Ionen dokumentiert. Alle registrierten Transformationen korrelieren gut mit einer Kinetik pseudo-erster Ordnung.

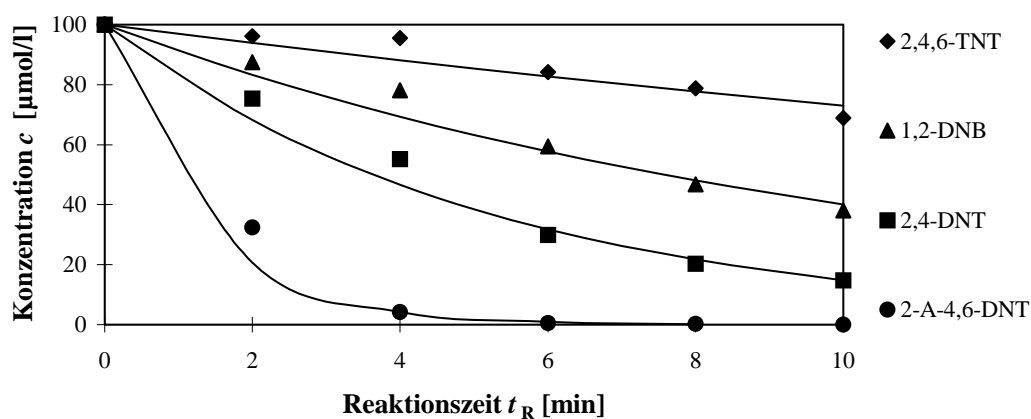


Abbildung 4.5.3: Änderung der Konzentration während einer Photo-FENTON-Reaktion von Nitroaromaten in Gegenwart von Gluconat-Ionen:  $c_0(\text{Nitroaromat}) = 100 \mu\text{M}$ ,  $c_0(\text{Gluconat}) = 150 \mu\text{M}$ ,  $c_0(\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3) = 100 \mu\text{M}$ ,  $c_0(\text{H}_2\text{O}_2) = 19,6 \text{ mM}$ ,  $\text{pH} = 3$ ,  $\vartheta = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ , luftgesättigte Lösung. Nitroaromaten: 2,4,6-TNT (2,4,6-Trinitrotoluol), 1,2-DNB (1,2-Dinitrobenzol), 2,4-DNT (2,4-Dinitrotoluol), 2-A-4,6-DNT (2-Amino-4,6-Dinitrotoluol).

Die Abhängigkeit einer Photo-FENTON-Reaktion mit 2,4,6-Trinitrotoluol von der Konzentration des Gluconat-Ions bei einem pH-Wert von 3 zeigt Tabelle 4.5.5. Das Systems zeigt ein

analoges Verhalten zur Photo-FENTON-Reaktion mit Oxalat-Ionen.

Die Ergebnisse einer Photo-FENTON-Reaktion mit 2,4,6-Trinitrotoluol bei verschiedenen pH-Werten und variiert Gluconat-Ionen-Konzentration werden in Tabelle 4.5.6 vorgestellt. Die Abbaugeschwindigkeit des 2,4,6-Trinitrotoluol wird mit zunehmendem pH-Wert kleiner. Außerdem nimmt sie mit wachsender Komplexbildner-Konzentration ab.

Tabelle 4.5.5: Quantenausbeute  $\phi_0$  und die Anfangsreaktionsgeschwindigkeit  $r_0$  der Photo-FENTON-Reaktion mit 2,4,6-Trinitrotoluol in Gegenwart von Gluconat-Ionen in variierenden Konzentrationen:  $c_0(2,4,6\text{-Trinitrotoluol}) = 100 \text{ } \mu\text{M}$ ,  $c_0(\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3) = 100 \text{ } \mu\text{M}$ ,  $c_0(\text{H}_2\text{O}_2) = 19,6 \text{ mM}$ ,  $\text{pH} = 3$ ,  $\lambda = 300 - 400 \text{ nm}$ ,  $V_R = 5 \text{ ml}$ ,  $\vartheta = 30 \text{ } ^\circ\text{C}$ ,  $\Phi_{\text{mol}} = 142 \text{ } \mu\text{M/min}$ , luftgesättigte Lösung,  $t_R = 10 \text{ min}$ .

$c_0(\text{Gluconat})$	$r_0$	$\phi_0$
[ $\mu\text{M}$ ]	[ $\mu\text{M/min}$ ]	[ $10^{-3}$ ]
100	3,15	16,94
150	2,73	14,68 <sup>a</sup>
300	3,27	23,03
600	1,30	9,15
900	0,55	3,87
1200	0,72	5,07
2000	0,37	2,61

a)  $\Phi_{\text{mol}} = 186 \text{ } \mu\text{M/min}$

Tabelle 4.5.6: Quantenausbeute  $\phi_0$  und Anfangsreaktionsgeschwindigkeit  $r_0$  der Photo-FENTON-Reaktion von 2,4,6-Trinitrotoluol in Gegenwart von Gluconat-Ionen in Abhängigkeit vom pH-Wert:  $c_0(2,4,6\text{-Trinitrotoluol}) = 100 \text{ } \mu\text{M}$ ,  $c_0(\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3) = 100 \text{ } \mu\text{M}$ , luftgesättigte Lösung,  $c_0(\text{H}_2\text{O}_2) = 19,6 \text{ mM}$ ,  $\vartheta = 30 \text{ } ^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH} = 3$ ,  $t_R = 30 \text{ min}$ ,  $\Phi_{\text{mol}} = 142 \text{ } \mu\text{M/min}$ ,  $\lambda = 300 - 400 \text{ nm}$ ,  $V_R = 5 \text{ ml}$ .

$\text{pH}$	$c_0(\text{Gluconat})$	$r_0$	$\phi_0$
	[ $\mu\text{M}$ ]	[ $\mu\text{M/min}$ ]	[ $10^{-3}$ ]
3,0	150	3,15 <sup>a</sup>	16,94
4,0	100	1,64	11,55
5,0	100	0,53	3,73
5,0	300	0,43	3,03

Fortsetzung Tabelle 4.5.6

5,0	2000	0,17	1,20
6,5	100	0,15	1,06
7,0	100	$\leq 0,10^b$	$\leq 0,70$
7,0	2000	$\leq 0,10^b$	$\leq 0,70$
9,0	100	$\leq 0,10^b$	$\leq 0,70$

a)  $\Phi_{\text{mol}} = 186 \mu\text{M}/\text{min}$

b) Umsatz  $\leq 3 \%$  nach 30 Minuten



## 5 DISKUSSION

Die untersuchten Nitroaromaten weisen erhebliche Unterschiede in den Reaktivitäten gegenüber den durch die eingesetzten Oxidationsverfahren generierten Hydroxyl-Radikalen auf.

▲ Innerhalb einer homologen Reihe nimmt die Transformationsgeschwindigkeit der Nitroaromaten mit steigender Zahl der Nitro-Gruppen ab. Vor allem 2,4,6-Trinitrotoluol und 1,3,5-Trinitrobenzol werden sehr schlecht umgesetzt. Im Vergleich dazu reagieren Mono- und Dinitroaromaten relativ schnell. Die Umsetzung der Nitroaromaten mit hochreaktiven Hydroxyl-Radikalen nimmt in der Reihenfolge Nitroaromat > Dinitroaromat > Trinitroaromat ab.

▲ Die Nitrotoluole werden in der Regel schneller umgesetzt als die Nitrobenzole.

▲ Nitrophenole (Aniline) und Aminoaromaten (Toluidine) zeigen einen wesentlich besseren Stoffumsatz als Nitrotoluole und Nitrobenzole.

▲ Die FENTON-Reaktion ist in der Regel erheblich langsamer als die angewendeten photochemischen Oxidationsverfahren. 2,4,6-Trinitrotoluol und 1,3,5-Trinitrobenzol reagieren praktisch nicht mit Hydroxyl-Radikalen, die durch FENTONS-Reagenz generiert werden.

Für dieses Resultat ist der elektrophile Charakter des Hydroxyl-Radikals verantwortlich. Eine Additionsreaktion der Hydroxyl-Radikale an eine aromatische Doppelbindung nach Gleichung (1.2.2) ist schneller als eine Wasserstoffabstraktion (Gleichung 1.2.3). In beiden Fällen werden Kohlenstoff-zentrierte Radikale gebildet, die in sauerstoffhaltigen Lösungen zu Peroxyl-Radikalen reagieren (Gleichung 1.2.4). Die elektrophile Reaktion der Hydroxyl-Radikale ist sehr regioselektiv. Beispielsweise reagieren die elektrophilen Radikale mit 4-Chlortoluol vorwiegend durch eine Addition an den aromatischen Kern. Die Wasserstoffabstraktion ist eine Nebenreaktion [67]. Die stark negativen induktiven- und mesomeren-Effekte der Nitro-Gruppen verringern die Elektronendichte im aromatischen System. Eine elektrophile Addition des Hydroxyl-Radikals am aromatischen Kern wird mit zunehmender Zahl der Nitro-Gruppen verlangsamt. Zusätzlich ist die Bildung von Peroxyl-Radikalen (Gleichung 1.2.4) aus Hydroxycyclohexadienyl-Radikalen, die durch eine Additionsreaktion der Hydroxyl-Radikale mit einem aromatischen Kern entstehen, reversibel [227]. Das Gleichgewicht wird mit zunehmender elektronenziehender Wirkung des Substituenten am aromatischen Ring in Richtung des Kohlenstoff-zentrierten Radikals verschoben [227]. Daher wird eine durch die Addition von Hydroxyl-Radikalen an das aromatische Ringsystem eingeleitete Oxidation mehrfach nit-

rierter Aromaten durch gelösten molekularen Sauerstoff ein eher unbedeutender Transformationspfad sein.

Die Methyl-Gruppe erhöht die Elektronendichte am aromatischen Ring durch +I Induktion und Hyperkonjugation. Durch die zusätzliche Elektronendichte sind diese Verbindungen reaktiver gegenüber weiterer Substitution durch elektrophile Hydroxyl-Radikale als vergleichbare Benzole.

Im Falle der Nitrotoluole kann der Angriff des Hydroxyl-Radikals auch an der Methyl-Gruppe erfolgen. In der Literatur wird die Auffassung vertreten, dass der oxidative Abbau mehrfach nitrierter Toluole durch diesen Angriff auf die Methyl-Gruppe eingeleitet wird [83, 96, 137, 228]. In einer Folge von Reaktionen wird die Methyl-Gruppe zur Carboxyl-Gruppe oxidiert. Die Benzoessäure decarboxyliert anschließend unter Bildung des korrespondierenden Nitrobenzols. Das Hydroxyl-Radikal kann hier die Methyl-Gruppe schrittweise zur Carboxyl-Gruppe oxidieren. Dabei vermindern Nitro-Gruppen in den beiden ortho-Positionen die Reaktivität. Das 2,6-Dinitrotoluol ist weniger reaktiv als das 2,4-Dinitrotoluol. Die Reaktivität der Methyl-Gruppe wird von sterischen Faktoren beeinflusst. Im Fall des 2,4,6-Trinitrotoluols bestehen Einwände gegen diesen Abbauweg, da die Untersuchungen zur FENTON-Reaktion des 2,4,6-Trinitrotoluols gezeigt haben, dass dieser Nitroaromat im Grundzustand durch Hydroxyl-Radikale kaum angegriffen wird.

Der +M-Effekt der Hydroxy- beziehungsweise Amino-Gruppen überwiegt deren –I-Effekt und aktiviert den aromatischen Ring für eine elektrophile Substitution durch  $\bullet\text{OH}$ -Radikale. Die freien Elektronenpaare des Stickstoffs und des Sauerstoffs können mit dem aromatischen Ringsystem in Konjugation gehen und besitzen insgesamt Donoreigenschaften. Aminoaromaten und Nitrophenole weisen deshalb eine erhöhte Reaktivität gegenüber elektrophilen Hydroxyl-Gruppen auf.

Die unterschiedlichen verwendeten Oxidationsverfahren werden nachfolgend im einzelnen diskutiert.

## 5.1 PHOTOLYSE VON EISEN(III)-KOMPLEXEN

### 5.1.1 PHOTOLYSE VON EISEN(III)-HYDROXO-KOMPLEXEN

Nitrophenole und Aminonitrotoluole besitzen eine größere Ladungsdichte am Benzolring als die Nitrotoluole und Nitrobenzole. Dadurch sind diese Verbindungen wesentlich reaktiver gegenüber elektrophilen Hydroxyl-Radikalen als Nitrotoluole und Nitrobenzole [190, 217]. Der +M-Effekt der Hydroxy- bzw. Amino-Substituenten überwiegt den -I-Effekt der  $\text{NO}_2$ -Gruppe. Somit spiegeln die registrierten Abbaugeschwindigkeiten überwiegend die Absorptionseigenschaften der einzelnen Nitroaromaten im eingestrahlten Wellenlängenbereich wider. In Abbildung 5.1.1 sind UV/VIS-Absorptionsspektren ausgewählter Nitroaromaten und einer Eisen(III)-sulfat-Lösung im Wellenlängenbereich zwischen  $\lambda = 300 - 400 \text{ nm}$  dargestellt. Zusätzlich ist der Reintransmissionsgrad eines UG-1-Filters (siehe Kapitel 3.3) aufgetragen.

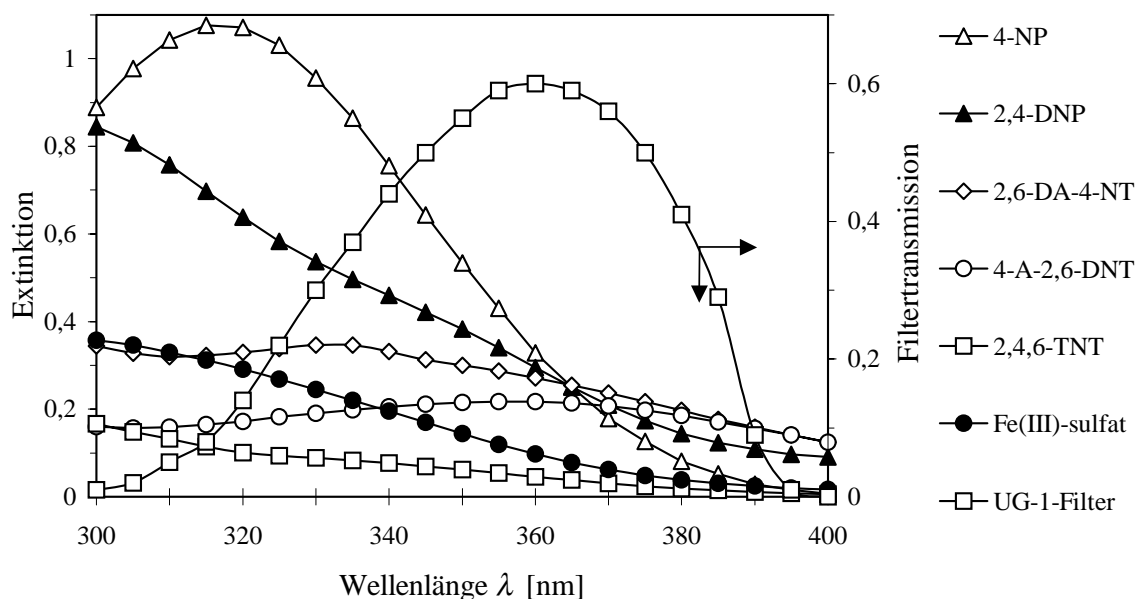


Abbildung 5.1.1: UV/VIS-Absorptionsspektren von einigen Nitroaromaten und von Eisen(III)-sulfat in wässriger Lösung sowie der Reintransmissionsgrad eines UG-1-Filters:  $c(\text{Nitroaromat}) = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ,  $c(\text{Fe}^{3+}) = 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 3$ . Nitroaromate: 4-NP (4-Nitrophenol), 2,4-DNP (2,4-Dinitrophenol), 2,6-DA-4-NT (2,6-Diamino-4-Nitrotoluol), 4-A-2,6-DNT (4-Amino-2,6-Dinitrotoluol), 2,4,6-TNT (2,4,6-Trinitrotoluol).

Die Nitrophenole und Aminonitrotoluole absorbieren das eingestrahlte UV-Licht wesentlich besser als die zugesetzten Eisen(III)-Ionen. In den Absorptionsspektren sind die Unterschiede der Absorption im Wellenlängenbereich der maximalen Transmission des eingesetzten UG-1-Filters deutlich ausgeprägt. Somit wird der Großteil der absorbierten elektromagnetischen Wellen durch das organische Substrat aufgenommen. Durch diesen inneren Filtereffekt stehen weniger Photonen für die Photodissoziation der Eisen-hydroxo-Komplexe zur Verfügung. Hierdurch werden weniger Hydroxyl-Radikale gebildet und dadurch der oxidative Abbau der gut absorbierenden Verbindungen inhibiert. Trotz der ausgeprägten UV-Absorption im Bereich zwischen  $\lambda = 300 - 400 \text{ nm}$  ist beim 4-Nitrophenol die Bildung der Hydroxyl-Radikale ausreichend für eine oxidative Transformation. Allerdings absorbiert 2,4-Dinitrophenol das eingestrahlte UV-Licht schlechter als 4-Nitrophenol (siehe Abbildung 5.1.1). Hier stehen mehr Hydroxyl-Radikale für einen lichtinduzierten Abbau zur Verfügung. Der stark negative induktive-Effekt der zwei Nitro-Substituenten deaktiviert den elektrophilen Angriff der Hydroxyl-Radikale auf den aromatischen Ring des 2,4-Dinitrophenol. Im Vergleich zu den mehrfach nitrierten besitzen die einfach nitrierten Toluole einen größeren Extinktionskoeffizienten im Transmissionsbereich des Farbfilters. Allerdings wird der elektrophile Angriff der Hydroxyl-Radikale durch jede zusätzliche Nitro-Gruppe am aromatischen System verlangsamt. Dagegen folgt die ermittelte Geschwindigkeitskonstante des 1,2-Dinitrobenzols nicht dem erwarteten Trend. Eigentlich sollte Dinitrobenzol schlechter abgebaut werden als Nitrobenzol.

### 5.1.2 PHOTOLYSE VON EISEN(III)-OXALAT-KOMPLEXEN

Das UV/VIS-Spektrum dieses Nitroaromaten überlagert deutlich die Absorptionsbande der Eisen(III)-oxalat-Komplexe in dem eingestrahnten Wellenlängenbereich. In Abbildung 5.1.2 sind UV/VIS-Absorptionsspektren ausgewählter Nitroaromaten und einer Eisen(III)-oxalat-Lösung im Wellenlängenbereich zwischen  $\lambda = 300 - 400 \text{ nm}$  dargestellt. Zusätzlich ist der Reintransmissionsgrad eines UG-1-Filters (siehe Kapitel 3.3) aufgetragen. Oxalat-Ionen bilden mit Eisen(III)-Ionen in wässriger Lösung stabile Komplexe [122, 123, 218, 224]. Hierbei liegen bei dem verwendeten Konzentrationsverhältnis zwischen Oxalat-Ionen und Eisen(III)-Ionen überwiegend Mono-oxalato-Komplexe ( $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)^+$ ) in den Probenlösungen vor [120].

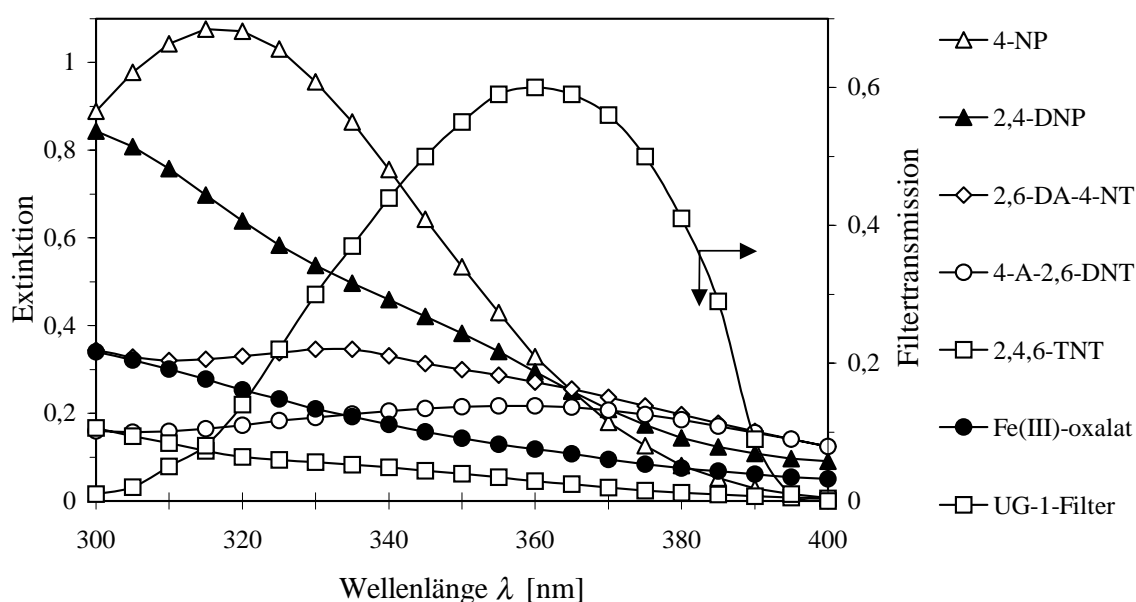
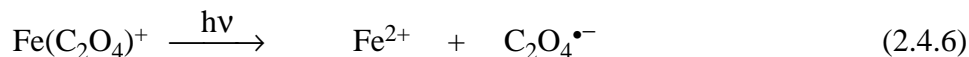


Abbildung 5.1.2: UV/VIS-Absorptionsspektren einiger Nitroaromaten und von Eisen(III)-oxalat-Komplexen. Zusätzlich ist der Transmissionsgrad eines UG-1-Farbfilters dargestellt:  $c(\text{Nitroaromat}) = 1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ ,  $c(\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3) = 2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ ,  $c(\text{Oxalat}) = 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ ,  $\text{pH} = 3$ . Nitroaromate: 4-NP (4-Nitrophenol), 2,4-DNP (2,4-Dinitrophenol), 2,6-DA-4-NT (2,6-Diamino-4-Nitrotoluol), 4-A-2,6-DNT (4-Amino-2,6-Dinitrotoluol), 2,4,6-TNT (2,4,6-Trinitrotoluol).

Die Bildung von Hydroxyl-Radikalen wird durch einen inneren Filtereffekt inhibiert. Eine verminderte  $\cdot\text{OH}$ -Bildung ist für die geringen Quantenausbeuten der Transformation des 4-Nitrophenols und der Aminonitroaromaten verantwortlich. Eine Methyl-Gruppe wirkt als Substituent durch Induktion und Hyperkonjugation elektronenliefernd auf das aromatische System. Daher sind die Nitrotoluole reaktiver gegenüber einer weiteren Substitution durch elektrophile Hydroxyl-Radikale als die jeweiligen Benzole [190]. Bei der elektrophilen Substitution wirken die stark elektronenziehenden Nitro-Gruppen entsprechend desaktivierend. Die Reaktivität nimmt mit zunehmender Zahl der Nitro-Gruppen ab. Allerdings wird die Reaktivität der Nitroaromaten gegenüber elektrophilen Reagenzien auch durch die Position der Substituenten am Benzolring beeinflusst. Bei den Toluolen kann ein Angriff des Hydroxyl-Radikals an der Seitenkette erfolgen. Das 2,4-Dinitrotoluol ist reaktiver als das 2,6-Dinitrotoluol. Die Reaktivität der Methyl-Gruppe wird durch die Nitro-Substituenten in beiden ortho-Positionen vermindert.

In Wasser gelöste Eisen(III)-Ionen katalysieren den photolytischen Abbau von Oxalat. Dabei wird  $\text{H}_2\text{O}_2$  gebildet [120, 128, 219]. Nach der Absorption eines Photons durch einen Ei-

sen(III)-oxalat-Komplex erfolgt ein Elektronentransfer von einem Oxalat-Liganden auf das zentrale Eisen(III)-Ion. Beispielsweise bilden Ferri-mono-oxalato-Komplexe bei der Photolyse entsprechende Oxalyl-Radikale ( $\text{C}_2\text{O}_4^{\bullet-}$ ) (Gleichung 4.2.1) [118].



BAXENDALE und BRIDGE geben für diesen photolytischen Redoxprozess bei  $\lambda = 365$  nm eine Quantenausbeute von  $\phi_{365} = 1,2$  an [220]. Allerdings zerfallen die  $\text{C}_2\text{O}_4^{\bullet-}$ -Radikalanionen wie in Kapitel 2.4.2 beschrieben schnell zu  $\text{CO}_2$  und einem Carboxylat-Radikal ( $^{\bullet}\text{CO}_2^-$ ) (siehe Gleichung 2.4.9) [194]. Die photochemisch gebildeten Oxalyl- und die Carboxylat-Radikale reduzieren den gelösten Luftsauerstoff unter Bildung eines verhältnismäßig stabilen Perhydroxyl-Radikals (Gleichung 2.4.8 und 2.4.10) [118, 120]. Wahrscheinlich disproportionieren die gebildeten  $\text{HO}_2^{\bullet}$ -Radikale unter Bildung von Wasserstoffperoxid [135]. In saurer Lösung oxidieren  $\text{HO}_2^{\bullet}$ -Radikale, beziehungsweise  $\text{H}_2\text{O}_2$ , vorhandene Eisen(II)-Ionen (siehe Kapitel 2.3). Die generierten Eisen(III)-Ionen werden anschließend durch noch vorhandene Oxalat-Ionen abermals komplexiert [120]. Somit liegt nach dem photolytischen Abbau des Oxalats ein Photo-FENTON-System in der Lösung vor. Dadurch werden Hydroxyl-Radikale in der Lösung entstehen.  $\text{H}_2\text{O}_2$  kann ebenso durch Reaktion mit  $^{\bullet}\text{CO}_2^-$  weitere reaktive Hydroxyl-Radikale bilden (Gleichung 5.1.1). Dieser Prozess verläuft jedoch sehr langsam ( $k = 7,3 \cdot 10^5 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ) [214] und kann somit als  $^{\bullet}\text{OH}$ -Quelle vernachlässigt werden [98].



Das photochemisch generierte  $^{\bullet}\text{CO}_2^-$ -Radikal besitzt ein sehr starkes Reduktionspotential (siehe Kapitel 2.4.2) [148]. HUSTON und PIGNATELLO beobachteten in luftgesättigter Lösung die vollständige Mineralisierung von Perchloroalkanen ( $\text{CCl}_4$  und  $\text{C}_2\text{Cl}_6$ ) durch eine Tandem-Reaktion, die auf einer Photoreduktion mit Eisen(III)-oxalat-Komplexen und einer anschließenden Photo-FENTON-Oxidation basierte [149]. Damit kann neben dem oxidativen Abbau auch ein reduktiver Abbauweg selbst in Anwesenheit von Sauerstoff nicht ausgeschlossen werden; insbesondere bei großen Konzentrationen der Oxalat-Ionen. Dafür sprechen ebenfalls die geringen Quantenausbeuten der nitroaromatischen Amine und Phenole.

Elektronenverschiebende Substituenten erniedrigen den reduktiven Abbau von Nitroaromaten [221]. Die Nitrobenzole sollten eine größere Abbaugeschwindigkeit aufweisen als die analogen Toluole. Zusätzlich ist eine Reduktion der Nitroaromaten durch einen Eisen(II)-oxalat-Komplex möglich. Die registrierte Steigerung der Transformationsgeschwindigkeit des 2,4,6-Trinitrotoluol bei zunehmender Komplexbildnerkonzentration ist damit die Konsequenz aus

einer vermehrten  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Bildung [120]. Abbildung 5.1.3 zeigt die UV/VIS-Absorptionsspektren von 2,4,6-Trinitrotoluol-Lösungen mit unterschiedlichen Konzentrationsverhältnissen zwischen Oxalat-Ionen und Eisen(III)-Ionen.

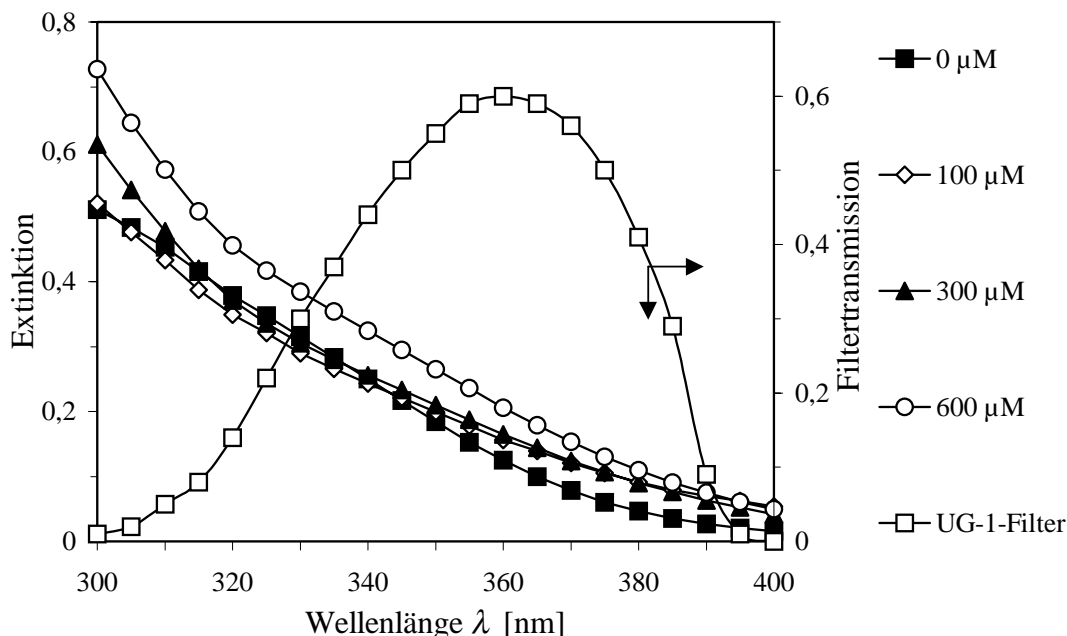


Abbildung 5.1.3: UV/VIS-Absorptionsspektrum einer Lösung von 2,4,6-Trinitrotoluol mit Eisen(III)-sulfat in Gegenwart unterschiedlicher Konzentrationen von Oxalat-Ionen. Zusätzlich ist der Transmissionsgrad eines UG-1-Farbfilters dargestellt:  $c(\text{Fe}^{3+}) = 2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ ,  $c(2,4,6\text{-Trinitrotoluol}) = 1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ ,  $\text{pH} = 3$ .

Mit zunehmender Konzentration des Komplexbildners steigt die Extinktion der Proben an. In dem eingestrahlten Wellenlängenbereich zeigt die Absorption des Systems ab etwa 600  $\mu\text{M}$  Oxalat-Ionen geringe Unterschiede und sind hier nicht weiter dargestellt. Bei einem 2:1-Verhältnis zwischen Eisen(III)- und Oxalat-Ionen bilden Eisen(III)-Ionen zu etwa 50 % Eisen(III)-hydroxo-Komplexe in der Lösung [120]. In einem Konzentrationsbereich um 300  $\mu\text{M}$  Oxalat-Ionen liegen die Eisen(III)-Komplexe überwiegend in der mono-oxalato-Form ( $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)^+$ ) vor [120]. In der Fe(III)-Lösung entstehen ab einer Konzentration von 600  $\mu\text{M}$  Oxalat-Ionen vornehmlich Dioxalato-Komplexe ( $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^-$ ) [120]. Bei einer Konzentration von 2000  $\mu\text{M}$  Oxalat-Ionen beträgt der Anteil des Trioxalato-Komplexes ( $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{2-}$ ) etwa 10% [120].

### 5.1.3 PHOTOLYSE VON EISEN(III)-GLUCONAT-KOMPLEXEN

Der Einfluss von Gluconsäure auf eine Photolyse verschiedener Nitroaromaten in Gegenwart von Eisen(III)-Ionen ist ermittelt worden. Das Gluconat-Ion bildet mit Eisen(III)-Ionen stabile Komplexe [124-126]. Abbildung 5.1.4 zeigt das Absorptionsspektrum verschiedener Nitroaromaten mit Eisen(III)-gluconat-Komplexen. Außerdem ist der Transmissionsgrad eines UG-1-Farbfilters eingezeichnet.

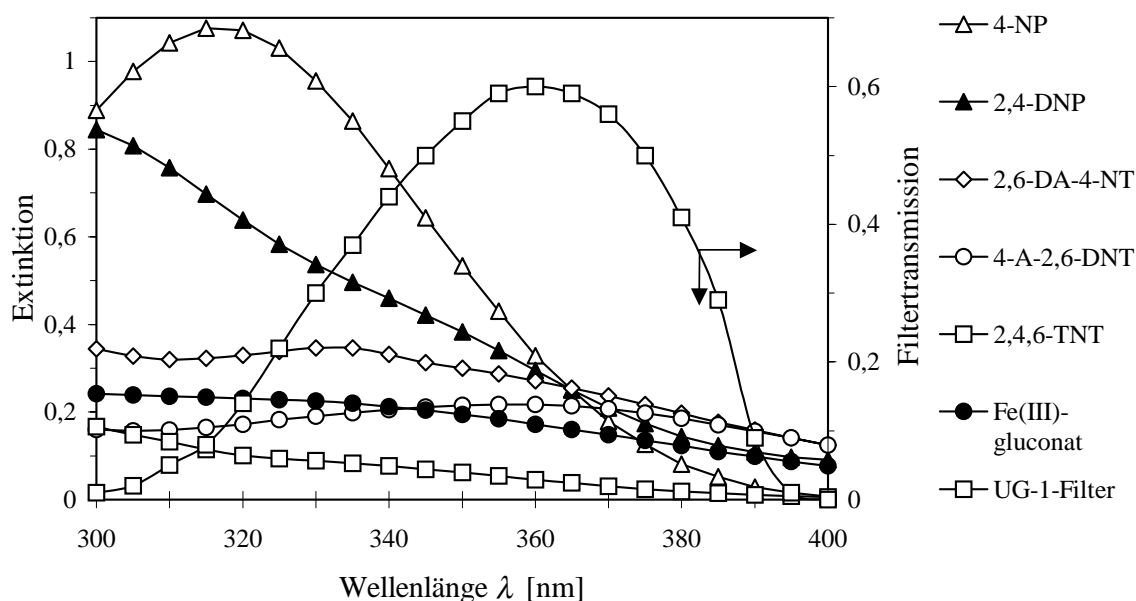


Abbildung 5.1.4: UV/VIS-Absorptionsspektren einiger Nitroaromaten und von Eisen(III)-gluconat-Komplexen. Zusätzlich ist der Transmissionsgrad eines UG-1-Farbfilters dargestellt:  $c(\text{Nitroaromat}) = 1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ ,  $c(\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3) = 2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ ,  $c(\text{Gluconat}) = 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ ,  $\text{pH} = 3$ . Nitroaromate: 4-NP (4-Nitrophenol), 2,4-DNP (2,4-Dinitrophenol), 2,6-DA-4-NT (2,6-Diamino-4-Nitrotoluol), 4-A-2,6-DNT (4-Amino-2,6-Dinitrotoluol), 2,4,6-TNT (2,4,6-Trinitrotoluol).

Die Photolyse von 2,4,6-Trinitrotoluol in Gegenwart von Eisen(III)-gluconat-Komplexen in Abhängigkeit von der Konzentration des Gluconats ist bei pH 3 untersucht worden. Die Konzentration variiert in einem Bereich zwischen 100  $\mu\text{M}$  und 2000  $\mu\text{M}$ . Abbildung 5.1.5 zeigt die Absorptionsspektren von 2,4,6-Trinitrotoluol mit Eisen(III)-sulfat und unterschiedlichen Gluconat-Gehalt, wobei mit steigender Konzentration des Komplexbildners die Absorption der Proben steigt.

Im eingestrahnten Wellenlängenbereich zwischen  $\lambda = 300 - 400 \text{ nm}$  nimmt die optische Dichte der Proben ab 600  $\mu\text{M}$  Gluconat nicht wesentlich zu und wird hier nicht weiter behandelt.



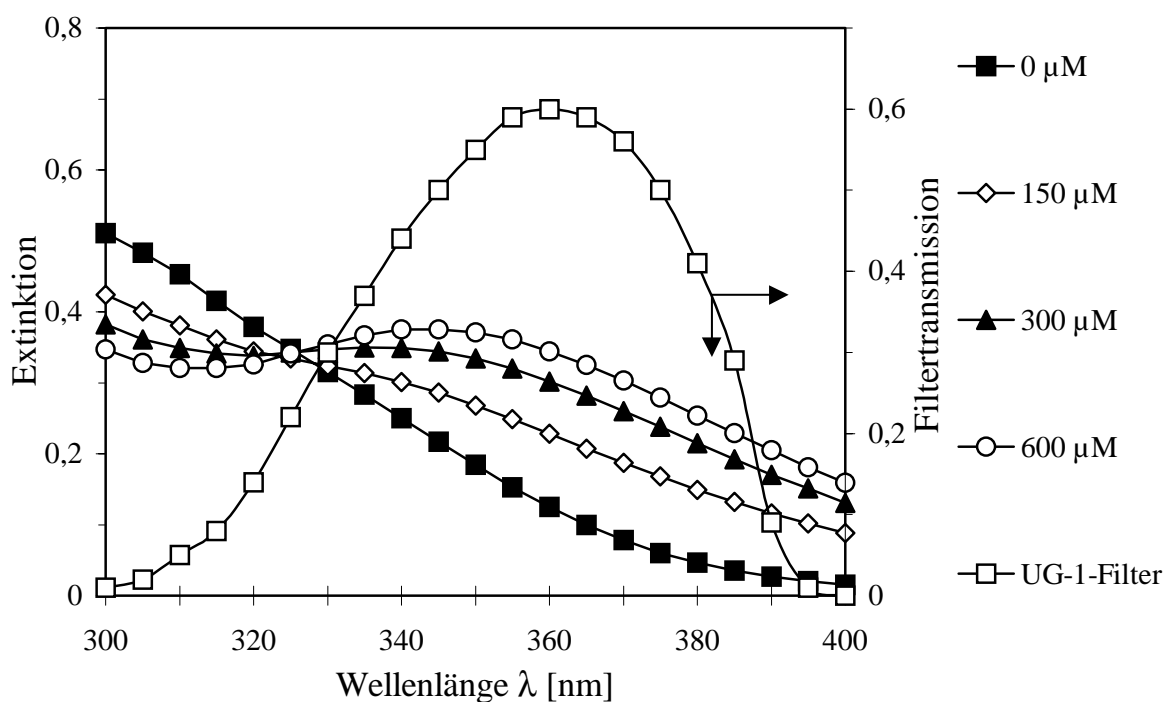


Abbildung 5.1.5: UV/VIS-Absorptionsspektrum von 2,4,6-Trinitrotoluol mit Eisen(III)-sulfat in Gegenwart von verschiedenen Konzentrationen der Gluconat-Ionen. Zusätzlich ist der Transmissionsgrad eines UG-1-Farblers aufgetragen:  $c(2,4,6\text{-Trinitrotoluol}) = 1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ ,  $c(\text{Fe}^{3+}) = 2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ ,  $\text{pH} = 3$ .

Bei den Eisen(III)-Gluconsäure-Komplexen führt die Absorption eines Photons ebenfalls zu einem Ligand-Metall-Charge-Transfer-Komplex (LMCT) [151]. Der angeregte Komplex kann entweder thermisch deaktiviert werden oder dissoziieren. Im zweiten Fall entstehen Eisen(II)-Ionen und oxidierte Gluconat-Radikale ( $\text{L}^\bullet$ ) [151]:



Die Radikale der Gluconat-Ionen können anschließend mit dem gelösten Luftsauerstoff unter Bildung von Hydroperoxy-Radikalen reagieren [195]. Durch Disproportionierung zweier  $\text{HO}_2^\bullet$  kann wiederum  $\text{H}_2\text{O}_2$  gebildet werden. Anschließend werden durch eine Photo-FENTON-Reaktion  $^\bullet\text{OH}$ -Radikale gebildet. Als Konkurrenzreaktionen zur  $\text{HO}_2^\bullet$ -Bildung ist eine Rückreaktion der Gluconsäure-Radikale mit Eisen(II) unter Eisen(III)-Rückbildung möglich [151]. Außerdem können die Radikale der organischen Säure weitere Eisen(III)-gluconat-Komplexe reduzieren [123]. Zusätzlich ist eine Decarboxylierung des Gluconat-Radikalions wahrscheinlich, wobei ein kohlenstoffzentriertes Radikal und Kohlendioxid gebildet wird [128]. Kohlenstoffzentrierte Radikale, hier Aldose-Radikale [195], können nahezu diffusions-

kontrolliert mit Sauerstoff und Eisen(III)-gluconat-Komplexen reagieren [222]. Entscheidend für die geringen Quantenausbeuten des Nitroaromatenabbaus ist wohl die Konkurrenz zwischen dem gelösten Luftsauerstoff und den Eisen(III)-Verbindungen um die Gluconsäure- bzw. den Aldose-Radikalen in der Lösung [118]. Im zweiten Fall werden Eisen(II)-Ionen gebildet.

Mit steigenden pH-Wert liegt die Gluconsäure zunehmend als Anion vor. Dadurch wird eine Reaktion des elektrophilen Hydroxyl-Radikals mit der Gluconsäure gefördert. FAUST und HOIGNÉ beobachteten bei Citronensäure eine wachsende Reaktivität gegenüber  $\bullet\text{OH}$  mit zunehmendem pH-Wert [98]. Bei hohen pH-Werten liegen vermehrt die dissoziierten Spezies der Säuren vor. Also reagieren die  $\bullet\text{OH}$ -Radikale verstärkt mit dem Komplexbildnern und nicht mit den Nitroaromaten. Zusätzlich tritt hier, trotz der Komplexbildner, mit steigendem pH-Wert verstärkt eine Polymerisation der Eisen-Komplexe zu mehrkernigen, und gegenüber Wasserstoffperoxid weniger reaktiven, kolloidalen Eisen-Komplexen auf [129, 137], wodurch eine Bildung der Hydroxyl-Radikale verringert wird.

Bei der Reaktion mit Luftsauerstoff werden dagegen wiederum Oxidationsmittel produziert ( $\text{HO}_2\bullet$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\bullet\text{OH}$ ,  $\text{ROO}\bullet$ ,  $\text{ROOH}$ ) [128]. Die Hydroxyl-Radikal-Bildung erfolgt mit Eisen(III)-gluconat-Komplexen schlechter als bei den Eisen(III)-hydroxo- und Eisen(III)-oxalat-Komplexen. Dadurch wird die Bildung von  $\bullet\text{OH}$ -Radikalen zusätzlich vermindert. Hierbei ist ein reduktiver Abbauweg nicht auszuschließen. Bei der Zersetzung der Gluconsäure entstehen  $\bullet\text{CO}_2^-$ -Radikalen. Diese stellen ein starkes Reduktionsmittel dar (siehe Kapitel 2.7). Auftretende Konkurrenzreaktionen zur Bildung des Wasserstoffperoxids scheinen in dem System zu dominieren. Bei den Aminen und Phenolen spielt der schon bei der Photolyse mit Eisen(III)-oxalat-Komplexen beschriebene innere Filtereffekt eine gewichtige Rolle.

## 5.2 FENTON-REAKTION

Deutlich wird, dass die Reaktionsgeschwindigkeit unter den gegebenen Versuchsbedingungen stark von der Anzahl der Nitro-Substituenten abhängig ist: mit zunehmender Zahl der Nitro-Gruppen sinkt die Reaktionsgeschwindigkeit. 2,4,6-Trinitrotoluol und 1,3,5-Trinitrobenzol verhalten sich in Anwesenheit von FENTONS-Reagenz nahezu inert. Das lässt vermuten, dass diese Verbindungen zumindest im Grundzustand nicht mit Hydroxyl-Radikalen reagieren. Dagegen werden Mono- und Dinitroaromaten relativ schnell umgesetzt. Dieses Verhalten kann mit der Elektrophilie des Hydroxyl-Radikals erklärt werden. Die stark elektronenziehenden Nitro-Gruppen vermindern die Reaktivität des aromatischen Kerns gegenüber der elektrophilen Addition des  $\cdot\text{OH}$ . Dieser Einfluss ist desto ausgeprägter, je größer die Zahl der Nitro-Gruppen ist. Im Falle der Nitrotoluole kann der Angriff des  $\cdot\text{OH}$  auch an der Methyl-Gruppe erfolgen. Wie ein Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeiten der beiden Dinitrotoluole zeigt, wird die Reaktivität der Methyl-Gruppe von sterischen Faktoren beeinflusst. Nitro-Substituenten in den beiden ortho-Positionen vermindern die Reaktivität.

Auch unter diesen Bedingungen ist die Reaktionsgeschwindigkeit bei gegebener Konzentration von Nitroaromat, Eisen(III) und Wasserstoffperoxid von der Natur und der Zahl der Substituenten abhängig. In den homologen Reihen der Nitrobenzole und Nitrotoluole nimmt die Reaktivität mit zunehmender Zahl an Nitro-Gruppen ab. 2,6-Dinitrotoluol ist weniger reaktiv als 2,4-Dinitrotoluol. Nitrophenole und Aminonitrotoluole, deren Kern durch die Hydroxy- bzw. Amino-Gruppen aktiviert werden, sind wesentlich reaktiver als Nitrotoluole und Nitrobenzole.

Die Zugabe von organischen Komplexbildnern führt in der Regel zu einer Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit (Tab. 4.2.2 und 4.2.4). Dies lässt sich mit der Konkurrenz zwischen dem Nitroaromaten und dem Komplexbildner um die Hydroxyl-Radikale erklären.

### 5.2.1 FENTON-REAKTION MIT EISEN(III)-SULFAT

Für dieses Verhalten ist die Elektrophilie des Hydroxyl-Radikals verantwortlich. Die stark negativen induktiven- und mesomeren-Effekte der Nitro-Gruppen vermindern die Elektrophilie am aromatischen Ring. Dadurch wird der elektrophile Angriff des Hydroxyl-Radikals am aromatischen Kern mit zunehmender Zahl der Nitro-Gruppen verlangsamt. Allerdings ist bei den Nitrotoluolen eine Oxidation der Seitenketten möglich. Das Hydroxyl-Radikal kann hier die Methyl-Gruppe schrittweise zur Carboxyl-Gruppe oxidieren. Dabei vermindern

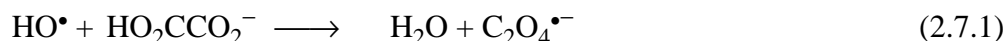
Nitro-Substituenten in den beiden ortho-Positionen die Reaktivität. Dass das 2,6-Dinitrotoluol weniger reaktiv ist als das 2,4-Dinitrotoluol ist ein Hinweis darauf, dass die Reaktivität der Methyl-Gruppe von sterischen Faktoren beeinflusst wird. Nitrophenole und Aminonitrotoluole sind wesentlich reaktiver als Nitrotoluole und Nitrobenzole. Der +M-Effekt der Hydroxy- bzw. Amino-Gruppen aktiviert den aromatischen Ring für eine elektrophile Substitution durch ein  $\bullet\text{OH}$ -Radikal. Bei den Aminen greifen die  $\bullet\text{OH}$ -Radikale überwiegend das aromatische System an.

Unter Lichtausschluss zeigen Abbauprobeversuche mit  $1 \cdot 10^{-4}$  M 2,4,6-Trinitrotoluol-Lösungen bei verschiedenen Eisen(III)- und  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Konzentrationen bei einem pH-Wert von 3 die größten Reaktionsgeschwindigkeiten [85]. Bei einer Eisen(III)-Konzentration unterhalb von  $100 \mu\text{M}$  ist bei keiner der verwendeten  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Konzentrationen 2,4,6-Trinitrotoluol abgebaut worden.

### 5.2.2 FENTON-REAKTION MIT EISEN(III)-OXALAT-KOMPLEXEN

Eine Geschwindigkeitsabnahme des Nitroaromatenabbaus in Gegenwart des Oxalats, weist auf eine Reaktion zwischen den Oxalat-Ionen und Hydroxyl-Radikalen hin. Eine Zugabe des organischen Komplexbildners führt hierbei vermutlich nur zu einem gesteigerten Verbrauch des Wasserstoffperoxids.

Die Steigerung der Umwandlungsgeschwindigkeiten des NB und des 1,4-Dinitrobenzol im Vergleich zur „klassischen“ FENTON-Reaktion ohne Oxalat deutet auf einen weiteren Abbaupfad neben der Oxidation durch Hydroxyl-Radikale hin. Als weiterer Abbaupfad ist eine Reduktion der Nitroaromaten durch organische Radikalanionen wahrscheinlich. Die in einer FENTON-Reaktion gebildeten Hydroxyl-Radikale reagieren mit der Oxalsäure ( $\text{HO}_2\text{CCO}_2^-$ ) [149] bei einem pH-Wert von 3 mit einer Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten von  $k = 3,2 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  [193] (Gleichung 2.7.1). Dabei entstehen Oxalyl-Radikale ( $\text{C}_2\text{O}_4^{\bullet-}$ ), die in einer Reaktion erster Ordnung ( $k = 2 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$  [194]) zu Kohlendioxid und Carboxylat-Radikalen ( $\bullet\text{CO}_2^-$ ) zerfallen (Gleichung 2.7.2).



Dieser Zerfallsprozess ist so schnell, dass eine direkte Reaktion der  $\text{C}_2\text{O}_4^{\bullet-}$ -Radikale mit den in millimolaren Konzentrationen vorhandenen organischen Substraten zu vernachlässigen ist [149].

Das gebildete Carboxylat-Radikal ist ein starkes Reduktionsmittel ( $E^0 = -1,9$  V gegen NHE [148]). Nitroaromatische Verbindungen nehmen leicht Elektronen von  $\bullet\text{CO}_2^-$ -Radikalen auf und bilden dabei Ein-Elektronen-Addukte [198]. Unter anderem werden Nitrobenzole ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ ) zu den entsprechenden Radikalanionen ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2^{\bullet-}$ ) reduziert (Gleichung 2.7.4) [199]. Wobei JAGANNADHAM und STEEKEN für die Reaktion von 1,4-Dinitrobenzol mit  $\bullet\text{CO}_2^-$  eine Geschwindigkeitskonstante von  $k = 2,1 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  angeben [199]. Des weiteren besitzt das  $\bullet\text{CO}_2^-$  ein größeres Reduktionspotential als einige  $\alpha$ -Hydroxyalkyl-Radikale [148]. Diese reduzieren ebenfalls Nitrobenzole durch einen Ein-Elektronen-Transfer [199].

Schwarz und Dobson geben unter anderem das Standardreduktionspotential für das Ethanol-Radikal ( $\text{CH}_3\bullet\text{CHOH}$ ) mit  $E^\circ = -1,25$  V (gegen NHE) an [148]. Das  $\text{CH}_3\bullet\text{CHOH}$  reduziert 2,4-Dinitrotoluol, 2,4,6-Trinitrotoluol und 1,3-Dinitrobenzol zu ihren Radikalanionen [88]. Somit ist eine Reduktion der Nitroaromaten durch auftretende Carboxylat-Radikale möglich.



In dem Elektronen-Addukt ist die negative Ladung in der elektronegativen  $\text{NO}_2$ -Gruppe lokalisiert. Das gebildete Radikalanionen ist in wässriger Lösung unter alkalischen Bedingungen relativ stabil. In saurer Lösung werden die Radikalanionen protoniert. Ihre  $\text{p}K_S$ -Werte liegen in einem Bereich von  $\text{p}K_S = 2 - 4$  (Gleichung 4.1.5) [200].



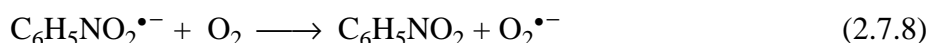
Dieses  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2^{\bullet}\text{H}$ -Radikal disproportioniert in saurer Lösung mit einer Geschwindigkeitskonstante von  $2k = 6 \cdot 10^8 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  [201].



Das dabei gebildete  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{OH})_2$  zerfällt unter Wasserabspaltung zum Nitrosoaromaten ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}$ ) und Nitroaromaten [201]. Die Wasserabspaltung wird durch  $\text{H}^+$ -Ionen katalysiert:

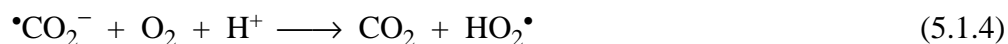
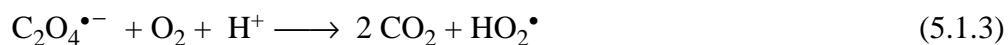


Allerdings löscht der gelöste Luftsauerstoff diesen Schritt. Die entstandenen Radikalanionen werden durch Elektronenübertragung auf den Sauerstoff zu ihren Ausgangsverbindungen regeneriert (Gleichung 2.7.8) [202].



Außerdem tritt der gelöste Luftsauerstoff als Radikalfänger gegenüber den gebildeten Oxalyl- und Carboxylat-Radikalen auf (Gleichungen 5.1.3 und 5.1.4) [149]. Dabei werden weitere

Perhydroxyl-Radikale gebildet. Diese Radikale sind gegenüber den meisten organischen Verbindungen nicht sehr reaktionsfähig [140].



PACKER ET AL. [223] geben die Geschwindigkeitskonstante für die Reaktion des Carboxylat-Radikals mit molekularem Sauerstoff mit  $k = 1 \cdot 10^9 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  an. Die gebildeten  $\text{HO}_2^{\bullet}$ -Radikale disproportionieren möglicherweise unter Wasserstoffperoxid-Bildung [135] oder oxidieren in saurer Lösung vorhandene Eisen(II)-Ionen (siehe Kapitel 2.3). Das dabei gebildete Eisen(III) wird anschließend durch noch vorrätige Oxalat-Ionen abermals komplexiert [120]. Somit ist die Reduktionsgeschwindigkeit der Nitroaromaten von der Sauerstoff-Konzentration in der Lösung abhängig. Der in der Reaktionslösung enthaltene Luftsauerstoff sollte für die registrierten geringen Abbaugeschwindigkeiten einiger Nitroaromaten durch eine FENTON-Reaktion in Gegenwart von Oxalat verantwortlich sein. Allerdings wird der Luftsauerstoff mit zunehmender Reaktionszeit verbraucht und kann schließlich nicht mehr als Radikalfänger agieren. Weiterhin haben SCHWARZENBACH *et al.* demonstriert, dass gelöste Eisen(II)-Porphyrin-Komplexe ebenfalls verschiedene nitroaromatische Verbindungen reduzieren können [216]. Die Versuche sind unter sauerstofffreien Bedingungen durchgeführt worden. Dabei ist die Reduktionsgeschwindigkeit mit abnehmendem pH-Wert verlangsamt worden. Somit sollte eine Reduktion durch Eisen(II)-oxalat-Komplexe in dem verwendeten System nur eine zu vernachlässigende Rolle spielen.

Weiterhin werden Aminonitroaromaten gar nicht oder nur sehr schlecht reduziert [213]. Bei vielen mehrfach nitrierten Nitroaromaten verläuft die Reduktion der ersten Nitro-Gruppe wesentlich schneller als die Reduzierung der verbleibenden Nitro-Gruppen. Die nachfolgende Reduktion ist so langsam, dass der Prozess in den meisten Fällen nach der Protonierung der ersten Nitro-Gruppe wirkungsvoll unterbrochen wird [213]. Außerdem ist die Geschwindigkeit einer FENTON-Reaktion mit Aminonitroaromaten hoch (Tabelle 4.2.1). Also konkurrieren diese erfolgreicher als die anderen Nitroaromaten mit den Oxalat-Ionen um die Hydroxyl-Radikale. Daher erfolgt der registrierte Abbau der Aminoverbindungen voraussichtlich weiterhin überwiegend durch Oxidation. Die verringerte Anzahl der freien Hydroxyl-Radikale bedingt anscheinend die geringeren Abbaugeschwindigkeiten im Vergleich zur FENTON-Reaktion ohne Oxalat. Ferner tritt durch die Oxidation des Oxalats im weiteren Reaktionsverlauf

ein Niederschlag von Eisenhydroxid auf. Dadurch wird die Bildung der Hydroxyl-Radikale vermindert und damit der oxidative und reduktive Abbau des Substrats inhibiert.

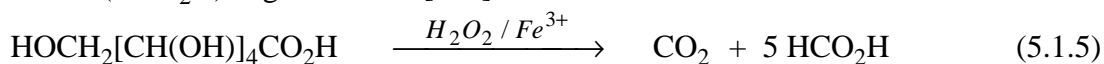
Die Variation der Oxalsäure-Konzentration hat den 2,4,6-Trinitrotoluol-Abbau nicht gesteigert (Tabelle 4.1.3). In der Eisen(III)-Lösung entstehen ab 600  $\mu\text{M}$  Oxalsäure vornehmlich Dioxalato-Komplexe ( $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^-$ ). Bei einer Oxalsäure-Konzentration von 2000  $\mu\text{M}$  beträgt der Anteil eines Trioxalato-Komplexes ( $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{2-}$ ) nur etwa 10% [120]. Eine Zunahme der organischen Komplexbildner-Konzentration führt hierbei vermutlich nur zu einem gesteigerten Wasserstoffperoxidverbrauch. Weiterhin überwiegt hier sicherlich eine Rückreaktion mit gelöstem Luftsauerstoff. Die aus den Nitroaromaten entstandenen Radikalanionen werden durch den Sauerstoff zu ihren Ausgangsverbindungen regeneriert (Gleichung 4.1.8) [202]. Entsprechendes gilt vermutlich für das 1,3,5-Trinitrobenzol, das ebenfalls nicht mit FENTONS-Reagenz in Gegenwart von Oxalsäure abgebaut wird.

### 5.2.3 FENTON-REAKTION MIT EISEN(III)-GLUCONAT-KOMPLEXEN

Diese Ergebnisse können analog zum Nitroaromatenabbau mit FENTONS-Reagenz in Anwesenheit von Eisen-oxalat-Komplexen diskutiert werden. Die Oxidation des Substrats wird durch eine Reduktion der Nitroaromaten in den Hintergrund gedrängt. Offensichtlich reagieren viele der in einer FENTON-Reaktion freigesetzten Hydroxyl-Radikale mit der in wesentlich höherer Konzentration vorliegenden Gluconsäure. Dadurch sind weniger Hydroxyl-Radikale für den Nitroaromatenabbau vorhanden und der oxidative Angriff der Hydroxyl-Radikale auf die leicht abzubauenen Aminonitroaromaten (siehe Tabelle 4.2.4) wird erheblich verlangsamt. Dennoch wird die Transformation der Nitrotoluole, Nitrobenzole und des 4-Nitrophenols beschleunigt. Eine aus der Reaktion der Hydroxyl-Radikale und des organischen Komplexbildners gebildete oxidierende Spezies würde den Abbau der Aminonitroaromaten stärker fördern, als den Abbau der anderen Nitroaromaten. Außerdem werden Aminonitroaromaten gar nicht oder nur schlecht reduziert [213]. Somit ist ein reduktiver Abbau der Nitrotoluole, Nitrobenzole und der Nitrophenole wahrscheinlich.

ISBELL *et al.* berichten über den schrittweisen Abbau von Gluconsäure durch  $\text{Fe}^{2+}$ -Ionen und alkalischem, überschüssigen Wasserstoffperoxid in Ameisensäure, Oxalsäure und Kohlendioxid [195, 196]. Ferner wird Gluconsäure durch Wasserstoffperoxid in Gegenwart von Eisen(III)-Ionen oxidiert [225]. Hierbei entsteht unter Abspaltung von  $\text{CO}_2$  und Wasser eine niedrigere Aldose, die Arabinose. Es ist anzunehmen, dass als Zwischenprodukt die  $\alpha$ -Keto-Gluconsäure auftritt, die leicht decarboxyliert wird. Der Mechanismus ist unklar, wahrschein-

lich erscheint ein Angriff an der  $\alpha$ -Hydroxyl-Gruppe der Säure durch Hydroperoxy-Radikale. Die Hydroxyl-Radikale sollten unspezifisch mit den Hydroxyl-Gruppen der Gluconsäure reagieren [197], wobei die Arabinose bei großem Wasserstoffperoxidüberschuss weiter zur Ameisensäure ( $\text{HCO}_2\text{H}$ ) abgebaut wird [196]:



Beim Angriff der Hydroperoxy- und Hydroxyl-Radikale auf die verschiedenen Hydroxyl-Gruppen der Gluconsäure entstehen sicherlich unterschiedliche Aldonsäure-Radikale. Unklar ist, ob diese die Nitroaromaten zu reduzieren vermögen. Wahrscheinlicher ist jedoch, dass hier der gelöste Luftsauerstoff als Radikalfänger fungiert. Dabei entstehen wiederum Hydroperoxy-Radikale und Ketoaldonsäuren. Am Ende bilden größtenteils Ameisensäure und etwas Oxalsäure sowie Kohlendioxid die Abbauprodukte der Gluconsäure [196], wobei die Ameisensäure und Oxalsäure wiederum als Komplexbildner [220] fungieren. Die Eisen-Ionen-Konzentration vermindert sich somit während der Reaktion kaum. Im Gegensatz zur FENTON-Reaktion mit Oxalsäure ist hier kein oder kaum Eisenhydroxid-Niederschlag zu beobachten. Vermutlich oxidieren die Hydroxyl-Radikale die Ameisensäure und die Oxalsäure. Dabei können wiederum sehr reaktive Carboxylat-Radikale ( $\bullet\text{CO}_2^-$ ) gebildet werden (Gleichung 2.7.3) [149].



Im Idealfall entstehen bei der Oxidation von einem Mol Gluconsäure etwa fünf Mol Ameisensäure [195, 196] und daraus ebenso viele Carboxylat-Radikale. Die  $\bullet\text{CO}_2^-$ -Konzentration ist damit fünfmal größer als die bei der Umsetzung mit Oxalsäure. Also stehen hier für die Reduktion der Nitroaromaten wesentlich mehr Carboxylat-Radikale zur Verfügung. Weiterhin tritt der gelöste Luftsauerstoff als Radikalfänger gegenüber den gebildeten Oxalyl- und Carboxyl-Radikalen auf (Gleichung 2.4.8 und 2.4.10). Die dabei zusätzlich gebildeten nicht sehr reaktiven  $\text{HO}_2\bullet$ -Radikale reagieren jedoch mit Gluconsäure [197]. Im Gegensatz zur FENTON-Reaktion mit Oxalsäure [149] wird hierbei die Bildung der  $\bullet\text{CO}_2^-$ -Radikale ebenfalls eingeleitet. Zudem wird dadurch der Sauerstoffgehalt der Lösung schneller gesenkt. Somit sollte die Reduktionsgeschwindigkeit der Nitroaromaten wesentlich stärker durch die Gluconsäure beschleunigt werden, als bei einer FENTON-Reaktion mit Oxalsäure. Weiterhin ist eine Reduktion der Nitroaromaten durch einen Eisen(II)-gluconat-Komplex möglich, was auch für Eisen(II)-Porphyrin-Komplexe bekannt ist [216]. Allerdings sollte unter den verwendeten Reaktionsbedingungen dieser Abbauweg zu vernachlässigen sein.



Eine Steigerung der Gluconat-Ionen-Konzentration führt nur zu einem Mehrverbrauch an Wasserstoffperoxid. Außerdem überwiegt weiterhin die Rückreaktion mit Sauerstoff. Die bei einer Reduktion der Nitroaromaten entstandenen Radikal-Anionen werden durch den gelösten Luftsauerstoff zu ihren Ausgangsverbindungen regeneriert (Gleichung 2.7.8) [202]. Gleiches gilt vermutlich für das 1,3,5-Trinitrobenzol, das mit FENTONS-Reagenz in Gegenwart von Gluconat-Ionen ebenfalls nicht abgebaut wird.

### 5.3 PHOTOLYSE VON WASSERSTOFFPEROXID

Entsprechend der sehr schwachen UV-Absorption des Wasserstoffperoxids im verwendeten Wellenlängenbereich  $\lambda \geq 300$  nm kann eine effektive Bildung von Hydroxyl-Radikalen durch eine homolytische Spaltung des Wasserstoffperoxids ausgeschlossen werden. Wasserstoffperoxid absorbiert UV-Licht oberhalb von 300 nm nur sehr schwach. Die Abbildung 5.3.1 zeigt das UV/VIS-Absorptionsspektrum von Wasserstoffperoxid.

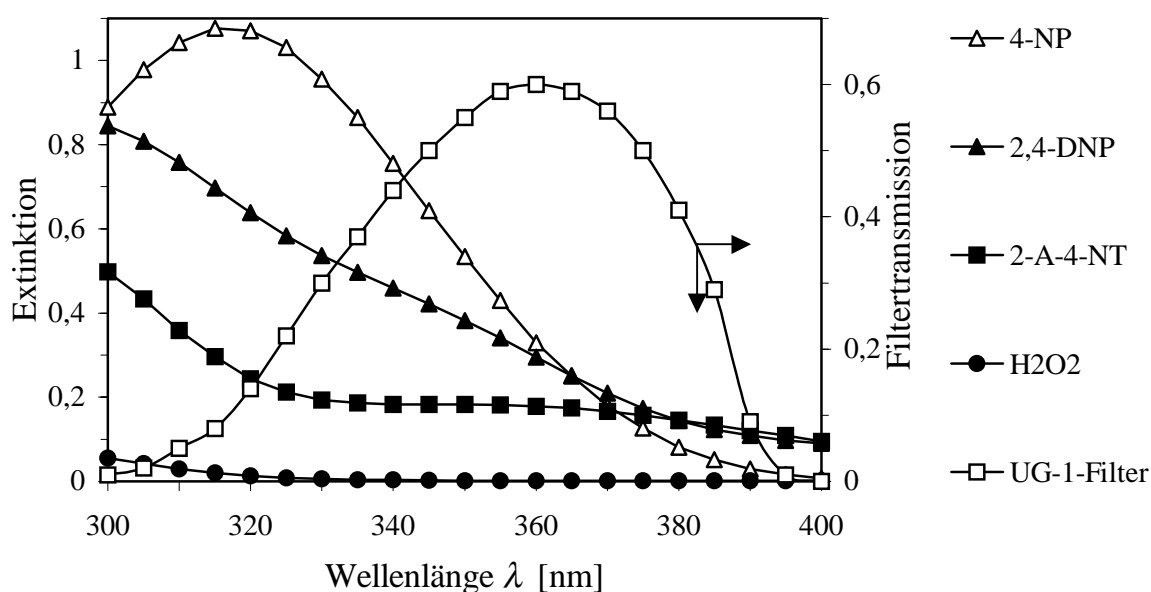


Abbildung 5.3.1: UV/VIS-Absorptionsspektren einiger Nitroaromaten und von Wasserstoffperoxid (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). Zusätzlich ist der Transmissionsgrad eines UG-1-Farbfilters dargestellt:  $c(\text{Nitroaromat}) = 1 \cdot 10^{-4}$  M,  $c(\text{H}_2\text{O}_2) = 19,6$  mM, pH = 3. Nitroaromate: 4-NP (4-Nitrophenol), 2,4-DNP (2,4-Dinitrophenol), 2-A-4-NT (2-Amino-4-Nitrotoluol).

Im eingestrahnten Wellenlängenbereich zwischen  $\lambda = 300 - 400$  nm absorbieren nur die behandelten Nitroaromaten. Eine homolytische Spaltung des Wasserstoffperoxids wird ausgeschlossen.

Neben der direkten photochemischen Anregung wird auch die Sensibilisierung des Wasserstoffperoxids diskutiert [92]. Die Übertragung der Anregungsenergie von einem angeregten Nitroaromaten (Sensibilisator) auf das Wasserstoffperoxid führt zur Bildung von Hydroxyl-Radikalen (siehe Reaktionsschema 2.6.3). Angeregte Nitroaromaten können mit Wasserstoffperoxid unter Bildung von Perhydroxyl-Radikalen reagieren [92]. In Anwesenheit von Wasserstoffperoxid sind die ermittelten Quantenausbeuten für eine Photolyse bei einigen der betrachteten Nitroaromaten größer, als bei einem reinen, lichtinduzierten Abbau (vergleiche Tabelle 4.3.1). Somit spielt der von LIPCZYNSKA-KOCHANY [92] vorgeschlagene Energieübertragungsmechanismus für bestimmte Nitroaromaten eine bedeutende Rolle.

Die eingesetzten Nitroaromaten absorbieren sehr schwach im eingestrahnten Wellenlängenbereich, so dass der Effekt der Energieübertragung für den größten Teil der Verbindung gering ausfällt. Ferner reagiert 2,4,6-Trinitrotoluol aus dem angeregten Triplettzustand photochemisch mit einem der Reaktionspartner. Sauerstoff ist ein Triplettquencher. Mit zunehmender Sauerstoffkonzentration sollte der photochemische Abbau also abnehmen. Wasserstoffperoxid zerfällt in der Lösung unter Bildung von Sauerstoff und Wasser, so dass unter diesen Bedingungen bei hohen Wasserstoffperoxidkonzentrationen eine inhibierende Wirkung auftreten kann [84].

## 5.4 PHOTOLYSE VON NITROAROMATEN

Bei den bestrahlten Verbindungen verläuft die innere Umwandlung in den Grundzustand wesentlich schneller als der lichtinduzierte Abbau. Nach der photochemischen Anregung konkurrieren unter den gewählten Bedingungen die Desaktivierungsprozesse erfolgreich mit der Photolyse. Eine reine Photolyse als Methode für die Behandlung von mit Nitroaromaten belasteten Wässern ist aufgrund der geringen Reaktionsgeschwindigkeiten wenig geeignet. Die Untersuchungen zur Photolyse einer Reihe von Nitroaromaten in luftgesättigten Medien haben daher nur Kontrollcharakter.

Die Abbildung 5.4.1 zeigt die UV/VIS-Absorptionsspektren einiger Nitroaromaten in wässriger Lösung bei einem pH-Wert von 3 im Wellenlängenbereich zwischen  $\lambda = 300 - 400$  nm.

Die Nitroaromaten absorbieren Licht mit einem Maximum im UV-C und weisen eine „Schulter“ im UV-B und UV-A-Bereich auf; teilweise bis in den sichtbaren Bereich hinein.

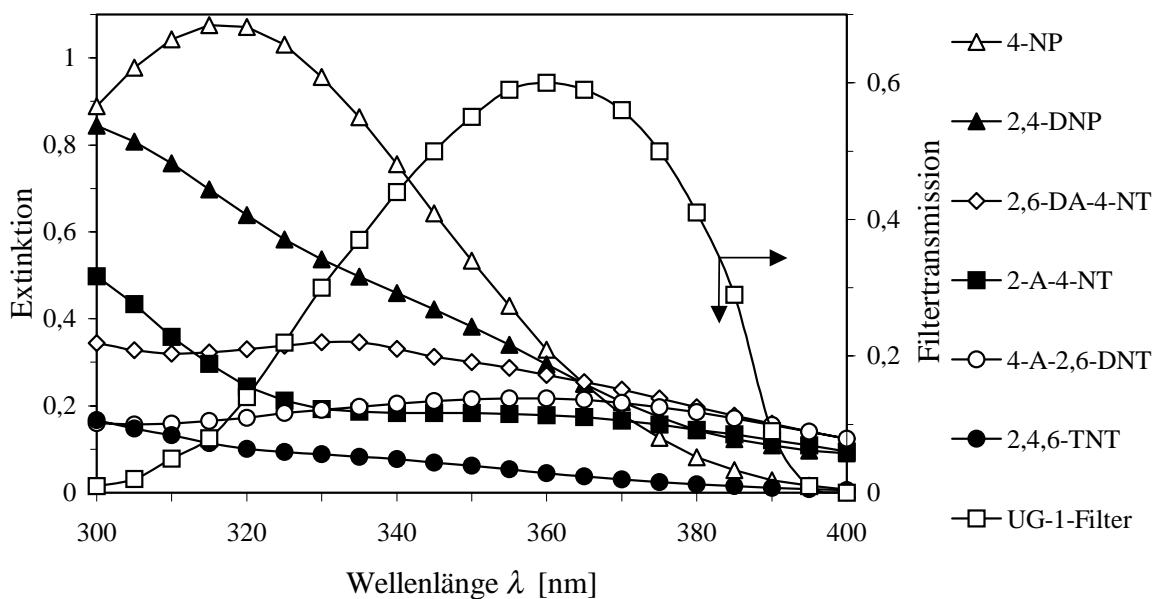


Abbildung 5.4.1: UV/VIS-Absorptionsspektren einiger Nitroaromaten und der Reintransmissionsgrad eines UG-1-Filters:  $c(\text{Nitroaromat}) = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 3$ . Nitroaromate: 4-NP (4-Nitrophenol), 2,4-DNP (2,4-Dinitrophenol), 2,6-DA-4-NT (2,6-Diamino-4-Nitrotoluol), 2-A-4-NT (2-Amino-4-Nitrotoluol), 4-A-2,6-DNT (4-A-2,6-Dinitrotoluol), 2,4,6-TNT (2,4,6-Trinitrotoluol).

Die Nitroaromaten zeigen bei einem pH-Wert von 3 eine geringe Absorption in einem Wellenlängenbereich von  $\lambda > 300 \text{ nm}$ . Wobei die Nitrophenole und Aminonitrotoluole das eingestrahle UV-Licht wesentlich besser als die Nitrotoluole und Nitrobenzole absorbieren (siehe Abbildung 5.4.1).

## 5.5 PHOTO-FENTON-SYSTEM

Auf die Darstellung der UV/VIS-Absorptionsspektren der wasserstoffperoxidhaltigen Proben wird hier verzichtet, da diese Proben nur nach Zugabe eines Radikalfängers (z.B. Ethanol) stabil sind. Außerdem kann die Absorption des eingestrahnten Lichtes durch das Wasserstoffperoxid im verwendeten Wellenlängenbereich vernachlässigt werden (vgl. Abbildung 5.3.1). Daher wird auf die Absorptionsspektren der wasserstoffperoxidfreien Proben für eine Photolyse der Nitroaromaten auf Kapitel 5.4 verwiesen. Die Ergebnisse einer Photolyse der Nitroaromaten ohne absorbierende Additive zeigen, dass diese eine untergeordnete Rolle spielt.

### 5.5.1 PHOTO-FENTON-REAKTION MIT EISEN(III)-HYDROXO-KOMPLEXEN

Eine erhöhte Photolysegeschwindigkeit der Nitroaromaten in Gegenwart von FENTONS-Reagenz beruht dabei wahrscheinlich auf einer gesteigerten Hydroxyl-Radikalbildung. Bei den Nitrophenolen und Aminonitrotoluolen wird diese Radikalbildung möglicherweise durch einen inneren Filtereffekt abgeschwächt (siehe Abbildung 5.4.1). Im Vergleich zu den schlechter absorbierenden Verbindungen kann hier die Degradationsgeschwindigkeit durch eine Belichtung mit UV-Licht nicht deutlich gesteigert werden. Die hier ermittelte Reaktivitätsreihe der Transformation der Nitroaromaten entspricht einem elektrophilen Angriff durch Hydroxyl-Radikale (vergleiche Tabelle 4.5.1). Unter den gegebenen Versuchsbedingungen hängt die Abbaugeschwindigkeit stark von der Anzahl der Nitro-Substituenten ab. Mit zunehmender Zahl der Nitro-Gruppen sinkt die Reaktionsgeschwindigkeit. Die stark elektronenziehende Nitro-Gruppe verringert die Elektronendichte am aromatischen Ring und verlangsamt dadurch den Angriff elektrophiler Reagenzien. Allerdings ist bei den Nitrotoluolen eine Reaktion mit der Seitenkette möglich. Das Hydroxyl-Radikal kann hier die Methyl-Gruppe stufenweise zur Carbonsäure oxidieren. Dabei vermindern Nitro-Substituenten in den beiden ortho-Positionen die Reaktivität. Das 2,6-Dinitrotoluol ist weniger reaktiv als das 2,4-Dinitrotoluol. Die Nitrophenole und Aminonitrotoluole sind wesentlich reaktiver als Nitrotoluole und Nitrobenzole. Der +M-Effekt der Hydroxy- bzw. Amino-Gruppen aktiviert den aromatischen Ring für eine elektrophile Substitution durch ein  $\cdot\text{OH}$ -Radikal. Die Absorption von Lichtquanten verändert die elektronische Struktur und damit die Reaktivität einer chemischen Verbindung. In einer Dunkelreaktion mit FENTONS-Reagenz zeigen 2,4,6-Trinitrotoluol und 1,3,5-Trinitrobenzol nahezu keinen Abbau. Allerdings scheinen diese Verbindungen im angeregten Zustand

besser mit Hydroxyl-Radikalen zu reagieren als im Grundzustand. Bei Belichtung mit UV-Licht können 2-Nitro-, 2,4-Dinitro-, 2,6-Dinitro- und 2,4,6-Trinitrotoluol durch eine intramolekulare H-Abstraktion in saurer Lösung Anionen bilden. Dadurch wird die Elektronendichte im aromatischen System erhöht und damit die Suszeptibilität des Moleküls gegenüber den elektrophilen Hydroxyl-Radikalen deutlich gesteigert. Außerdem ist die Acidität der Phenole im angeregten Zustand wesentlich größer als im Grundzustand, so dass die angeregten Moleküle wesentlich empfindlicher gegenüber einer elektrophilen Substitution durch Hydroxyl-Radikale sind [226].

### 5.5.2 PHOTO-FENTON-REAKTIONEN MIT EISEN(III)-OXALAT-KOMPLEXEN

Zeitaufgelöste laserspektroskopische Untersuchungen zeigen, dass Wasserstoffperoxid angeregte elektronische Zustände von Fe(III)-oxalat-Komplexen löscht. Dabei werden Hydroxyl-Radikale gebildet [212]. In saurer Lösung bei pH-Werten kleiner 3 sind diese Prozesse sehr schnell ( $k = 6,1 \cdot 10^5 \text{ (M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$  [212]) und langsamer bei pH-Werten größer 3 - 4 ( $k = 2,1 \cdot 10^5 \text{ (M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$  [212]). Unter Belichtung wird im untersuchten System zugegebenes Phenol sehr leicht hydroxyliert ( $k = 1,4 \cdot 10^{10} \text{ (M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$  [212]).

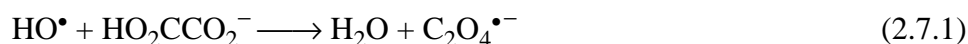
Eine Steigerung der optische Dichte durch eine Komplexierung des Eisen(III)-Systems vermindert bei allen aromatischen Verbindungen den Eigenanteil an der UV-Absorption der Proben. Also sollte sich der Komplexbildner gleichmäßig beschleunigend auf die Abbaugeschwindigkeit der Nitroaromaten auswirken. Dagegen werden die Geschwindigkeiten der Transformation der Aminonitroaromaten gar nicht oder nur gering beschleunigt. Die Umwandlung des 2,6-Diamino-4-Nitrotoluol zeigt die größte Geschwindigkeit, aber im Vergleich zur Transformation mit einer „klassischen“ Photo-FENTON-Reaktion reagiert das System leicht inhibiert.

Beim 2-Amino-4-Nitrotoluol tritt dieser Effekt ebenfalls auf. Also nimmt hier mit zunehmender Zahl der Amino-Gruppen im Verhältnis zur Anzahl der Nitro-Gruppen die beschleunigende Wirkung der Oxalat-Ionen auf die Abbaugeschwindigkeit der Aminonitroaromaten im Vergleich zur „klassischen“ Photo-FENTON-Reaktion ab. Die unterschiedliche Beschleunigung bei den Aminonitrotoluolen resultiert vermutlich aus einem zusätzlichen reduktiven Abbaupfad. Schließlich ist die Reduktionsgeschwindigkeit der ersten Nitro-Gruppe bei Polynitroaromaten schneller als die Geschwindigkeit einer Reduktion einer weiteren Nitro-Gruppe. In den meisten Fällen stoppt der Prozess nach einer Reduktion der ersten Nitro-Gruppe [213]. Hierbei treten die in Kapitel 2.7 beschriebenen Carboxylat-Radikale ( $\text{*CO}_2^-$ ) als Reduktions-

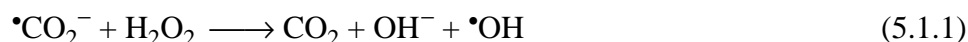
mittel gegenüber den Nitroaromaten auf [198]. Das Carboxylat-Radikal besitzt ein starkes Reduktionspotential ( $E^0 = -1,9$  V gegen NHE [148]) und entsteht beim schnellen Zerfall der Oxalyl-Radikale ( $\text{C}_2\text{O}_4^{\bullet-}$ ) (siehe Gleichung 2.4.9) [194].



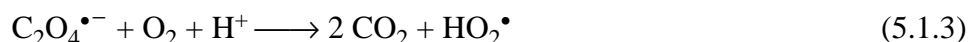
Beispielsweise dissoziieren angeregte Ferri-mono-oxalato-Komplexe bei einer Photolyse in Oxalyl-Radikale und Eisen(II)-Ionen (Gleichung 2.4.6) [118]. Darüber hinaus oxidieren Hydroxyl-Radikale ebenfalls Oxalat-Ionen und bilden dabei weitere Oxalyl-Radikale (siehe Gleichung 2.7.1) [149].



Die entstandenen Carboxylat-Radikale bilden vermutlich mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  wiederum Hydroxyl-Radikale:



Diese Reaktion verläuft jedoch sehr langsam ( $k = 7,3 \cdot 10^5 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ) [214]. Außerdem reduzieren die gebildeten Oxalyl- und die Carboxylat-Radikale gelösten Luftsauerstoff. Dabei entstehen in saurer Lösung die verhältnismäßig stabile Perhydroxyl-Radikale [120, 118]:



Anschließend disproportionieren  $\text{HO}_2\bullet$ -Radikale wahrscheinlich unter Wasserstoffperoxid-Bildung oder oxidieren in saurer Lösung vorhandene Eisen(II)-Ionen (siehe Kapitel 2.2 und 2.3) [135]. Das dabei gebildete Eisen(III) wird anschließend durch noch vorrätige Oxalat-Ionen abermals komplexiert [120]. Weiterhin ist eine Reduktion der Nitroaromaten durch einen Eisen(II)-oxalat-Komplexe möglich. In Kapitel 5.2.2 wurde beschrieben, dass auch Eisen(II)-Komplexe in sauerstofffreien Systemen verschiedene Nitroaromaten reduzieren [215]. Zum Beispiel reduzieren Eisen(II)-Porphyrin-Komplexe unterschiedliche Nitrobenzole zu den entsprechenden Aminen [216]. Allerdings spielt unter den verwendeten Reaktionsbedingungen dieser Abbauweg keine bedeutende Rolle.

Die optische Dichte der Proben nimmt mit steigendem Oxalat-Ionengehalt nicht mehr wesentlich zu. Also kann trotz steigender Komplexbildner-Konzentration nicht mehr Lichtenergie aufgenommen und in eine gesteigerte  $\bullet\text{OH}$ -Bildung umgesetzt werden. Hierdurch wird die Wahrscheinlichkeit erhöht, dass gebildete Hydroxyl-Radikale verstärkt mit dem Komplexbildner reagieren und nicht mehr für eine Umsetzung mit einem Nitroaromaten zur Verfügung stehen. Analoges gilt für auftretende reduzierende Spezies.

### 5.5.3 PHOTO-FENTON-REAKTIONEN MIT EISEN(III)-GLUCONAT-KOMPLEXEN

Die Eisen(III)-gluconat-Komplexe absorbieren mehr Licht im eingestrahnten Spektralbereich als ein Eisen(III)-oxalat-System (vergleiche Abbildung 5.1.2 und Abbildung 5.1.4). Die Transformationsgeschwindigkeit des Systems wird im Vergleich zum System in Gegenwart von Oxalat nicht so deutlich beschleunigt. Die Eisen(III)-gluconat-Komplexe sind weniger photoaktiv als die Eisen(III)-oxalat-Komplexe. Dadurch ist die Photoreduktionsgeschwindigkeit des Eisen(III) zu Eisen(II) in dem LMCT-Komplex geringer. Außerdem wird ein Abbau des 2,6-Diamino-4-Nitrotoluol wesentlich deutlicher inhibiert als bei einer „klassischen“ Photo-FENTON-Reaktion und einer mit Oxalat-Ionen.

Die Abbaugeschwindigkeiten der Aminonitroaromaten und Nitrophenole werden im Vergleich zu den übrigen untersuchten Nitroaromaten nicht so deutlich gesteigert.

Somit scheint auch hier, neben einem oxidativen Abbau der Nitroaromaten ein reduktiver Abbaupfad zu existieren. Wie in Kapitel 2.7 berichtet, ist eine Reduktion der Nitroaromaten durch eine bei einer Degradierung der Gluconat-Ionen entstehenden Carboxylat-Radikalen in den Proben möglich. Außerdem ist eine Reduzierung der Nitroaromaten durch einen Eisen(II)-gluconat-Komplex möglich. In Kapitel 5.2.3 ist beschrieben, dass auch komplexierte  $\text{Fe}^{2+}$ -Ionen in sauerstofffreien Systemen gegenüber verschiedenen Nitroaromaten als Reduktionsmittel auftreten können [215]. Beispielsweise reduzieren  $\text{Fe}^{2+}$ -Porphyrin-Komplexe einige Nitrobenzole zu den entsprechenden Aminen [216]. Die optische Dichte der Proben nimmt ab einer Konzentration der Gluconat-Ionen von 600  $\mu\text{M}$  nicht mehr wesentlich zu (siehe Abbildung 5.1.5). Das System nimmt trotz steigender Komplexbildner-Konzentration nicht mehr Photonen auf und steigert somit nicht die  $\bullet\text{OH}$ -Bildung. Also reagieren die gebildeten Hydroxyl-Radikale verstärkt mit dem Komplexbildner. Entsprechendes gilt vermutlich für gegebenenfalls auftretende reduzierende Spezies.

## 6 ZUSAMMENFASSUNG

In der vorliegenden Arbeit wurde das Transformationsverhalten vieler, sprengstoffspezifischer Nitro- und Aminoaromaten untersucht. Der Reaktionsfortschritt wurde mittels HPLC verfolgt, das Absorptionsverhalten mittels UV-Spektroskopie ermittelt.

Als Transformationsreaktionen wurde die direkte Photolyse sowie verschiedene oxidative Verfahren eingesetzt, bei denen das in der Reaktion generierte Hydroxyl-Radikal das reaktive Agens darstellte. Im Zentrum des Interesses dieser Arbeit stand dabei die Photo-FENTON-Reaktion, die gleich mehrere der möglichen Reaktionswege eröffnet:

- ▶ Dunkelreaktion (FENTON-Reaktion)
- ▶ Photolysereaktion
- ▶ Homolyse von Wasserstoffperoxid
- ▶ Photolyse von Eisen-Hydroxo-Komplexen

Die Stoffumsätze der eingesetzten photochemischen Oxidationsverfahren nehmen bei gegebenem Photonenfluss im verwertbaren Wellenlängenbereich in der Abfolge: Photo-FENTON > Photolyse von  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ -Komplexen  $\approx$  Photooxidation mit Wasserstoffperoxid ab. Die FENTON-Reaktion verläuft in der Regel erheblich langsamer als die photochemischen Reaktionen. Die direkte Photolyse führt lediglich zu vernachlässigbaren Stoffumsätzen.

Für alle oxidativen Methoden weisen die untersuchten Aromaten erhebliche Unterschiede in den Reaktivitäten gegenüber den generierten Hydroxyl-Radikalen auf. Dabei lassen sich folgende Schlussfolgerungen ziehen:

- Die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt in einer homologen Reihe mit zunehmender Zahl an Nitro-Substituenten ab (Nitroaromaten > Dinitroaromaten > Trinitroaromat)
- Nitrotoluole sind reaktiver als Nitrobenzole.
- Die extrem toxischen Nitrophenole und Aminoaromaten reagieren sehr schnell mit Hydroxyl-Radikalen.
- 2,4,6-Trinitrotoluol und 1,3,5-Trinitrobenzol reagieren in der Dunkelreaktion praktisch nicht mit Hydroxyl-Radikalen, die durch FENTONS-Reagenz erzeugt werden.

Bei den photooxidativen Methoden führte eine Zugabe organischer Komplexbildner in der Regel zu einer erhöhten Quantenausbeute, also indirekt zu einer erhöhten Transformationsrate. Abhängig von den zu zersetzenden Aromaten und den verwendeten Verfahren waren die untersuchten Komplexbildner – auch in Hinblick auf pH-Wert und Konzentration – unterschiedlich wirksam.

Die in dieser Arbeit ermittelten, optimalen Reaktionsbedingungen für Transformationsreaktionen bilden die Grundlage für den späteren Einsatz der Methode bei der Aufbereitung von Sicker- und Oberflächenwässern in Durchflussreaktoren als Ergänzung zu mikrobiellen Reaktoren.



---

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] R. Haas, E. von Löw, Grundwasserbelastung durch eine Altlast. Die Folgen einer ehemaligen Sprengstoffproduktion für die heutige Trinkwassergewinnung, *Forum Städte-Hygiene* **1986**, 37, 33-43
- [2] W. Neumeier, R. Haas, E. von Löw, Mikrobieller Abbau von Nitroaromaten aus einer ehemaligen Sprengstoffproduktion, *Forum Städte-Hygiene* **1989**, 40, 33-37
- [3] J. Preuß, R. Haas, Die Standorte der Pulver-, Sprengstoff-, Kampf- und Nebelstofferzeugung im ehemaligen Deutschen Reich, *Geographische Rundschau* **1987**, 39, 578-584
- [4] J. Preuß, R. Haas, G. Koss, Altstandorte, Altablagerungen, Altlasten: Das Beispiel eines ehemaligen Standortes der chemischen Rüstungsindustrie, *Geographische Rundschau* **1988**, 40, 31-38
- [5] J. Preuß, C.-C. Wiegandt, Rüstungsstandorte des Deutschen Reiches auf dem Gebiet der Bundesrepublik Deutschland, *Geographische Rundschau* **1992**, 44, 175-178
- [6] M. Braedt, H. Hörselja, F. Jacobs, F. Knolle, Die Sprengstofffabrik Tanne in Clausthal-Zellerfeld, Sonderdruck aus: Rüstungsindustrie in Südniedersachsen in der NS-Zeit, Hrsg.: Arbeitsgemeinschaft Südniedersächsischer Heimatfreunde e. V., VWM Verlag Dr. Peter Wagner, Mannheim, 1993
- [7] R. Haas und E. von Löw, Grundwasserbelastung durch eine Altlast, Die Folgen einer ehemaligen Sprengstoffproduktion für die heutige Trinkwassergewinnung, *Forum Städte-Hygiene* **1985**, 36, 86-89
- [8] R. Haas, Trennung, Nachweis und Bestimmung von Nitrotoluiden, *Forum Städte-Hygiene* **1986**, 37, 33-43
- [9] R. Haas, G. Stork, Konzept zur Untersuchung von Rüstungsaltslasten: 1. Untersuchung ehemaliger TNT-Fabriken und Füllstellen, *Fresenius Z. Anal. Chem.* **1989**, 335, 839-846
- [10] R. Haas, I. Schreiber, E. von Löw, G. Stork, Conception for the investigation of contaminated munition plants: 2. Investigation of former RDX-plants and filling stations, *Fresenius Z. Anal. Chem.* **1990**, 338, 41-45
- [11] R. Haas, I. Schreiber, G. Stork, Rüstungsaltslasten: Erfassung, Erkundung und Bewertung am Beispiel der ehemaligen TNT-Fabrik „Werk Tanne“ bei Clausthal-Zellerfeld, *UWSF Z. Umweltchem. Ökotox.* **1990**, 2, 139-141

- 
- [12] R. Haas, I. Schreiber, P. Kopecz und G. Stork, Grundwasserbelastung durch Rüstungsaltsaltlast-Emissionen, Nachweis von Arsenkampfstoffen und weiteren kampfmitteilspezifischen Rückständen, *UWSF Z. Umweltchem. Ökotox.* **1991**, 3, 70-73
- [13] R. Haas, Konzepte zur Untersuchung von Rüstungsaltsaltlasten, Dissertation, Philipps-Universität, Marburg/Lahn 1992
- [14] R. Haas, D. Kreysig, G. Möschwitzer, Photolytischer Abbau von Explosivstoffen in ausgewählten Wasserproben, *gwf - Wasser - Abwasser* **1996**, 137, 419-421
- [15] W. Holzstein, Nachweis und Bestimmung von aromatischen Sulfonsäuren aus Rückständen der Sprengstoffproduktion in Sicker- und Brunnenwasser. Dissertation, Philipps-Universität, Marburg/Lahn **1991**
- [16] J. Feltes, K. Levsen, D. Volmer, M. Spiekermann, Gas chromatographic and mass spectrometric determination of nitroaromatics in water, *J. Chromatogr.* **1990**, 518, 21-40
- [17] K. Levsen, A. Preiß, J. Feltes, Analysenmethoden für Explosivstoffe, Kapitel II-2.6, 7.3. In: Handbuch Umweltchemikalien; Stoffdaten, Prüfverfahren, Vorschriften, Rippen, G., Hrsg.; 3. Aufl., ecomed: Landsberg/Lech **1990ff**
- [18] K. Levsen, P. Mußmann, E. Berger-Preiß, A. Preiß, D. Volmer, G. Wünsch, Analysis of nitroaromatics and nitramines in ammunition waste water and in aqueous samples from former ammunition plants and other military sites, *Acta hydrochim. hydrobiol.* **1993**, 21, 153-166
- [19] H. J. Wolff, 10 Jahre Hydraulische Sicherung der „Tri-Halde“ der ehemaligen TNT-Fabrik Allendorf, In: Verfahren zur Sanierung von Rüstungsaltsaltlasten, Thomé-Kozmiensky, Hrsg.: EF-Vlg. für Energie- und Umweltechnik, Berlin 1992, 283-310
- [20] H. J. Wolff, H. Bick, Umweltauswirkungen einer Rüstungsaltsaltlast, dargestellt am Beispiel der ehemaligen TNT-Fabrik Allendorf/Hessen, *Wasser + Boden* **1993**, 264-267
- [21] J. Theurig, S. Tanumihadja, S.-U. Geissen, R. Dillert, D. Bahnemann, *unveröffentlichte Ergebnisse*, Institut für Solarenergieforschung Hameln GmbH, Hannover **1995, 1996**
- [22] D. Layton, B. Mallon, W. Mitchell, L. Hall, R. Fish, L. Perry, G. Snyder, K. Bogen, W. Malloch, C. Ham und P. Dowd: Conventional weapons demilitarization: A health and environmental effects data base assesment. Explosives and their co-contaminants. Final report, Phase II. AD A 220588, **1987**
- [23] Dinitrotoluole [BUA-Stoffbericht 12 (Juli 1987)], Beratergremium für umweltrelevante Altstoffe (BUA) der Gesellschaft Deutscher Chemiker, Hrsg., VCH, Weinheim **1987**
- [24] Nitrotoluole [BUA-Stoffbericht 41 (April 1989)], Beratergremium für umweltrelevante Altstoffe (BUA) der Gesellschaft Deutscher Chemiker, Hrsg., VCH, Weinheim **1990**

- 
- [25] K. Schneider, J. Ottmanns, M. Hassauer, F. Kalberlah, Toxikologische Bewertung von Rüstungsaltslasten, Kapitel II-2.6, 8.1, In: Handbuch Umweltchemikalien. Stoffdaten, Prüfverfahren, Vorschriften, Rippen, G., Hrsg., 3. Auflage., ecomed, Landsberg/Lech **1990ff**
- [26] U. Schneider, Hydraulische Sicherung des Rüstungsaltsstandortes Hessisch Lichtenau-Hirschhagen, In: Praxisradgeber Altlastensanierung, Fischer, B.; Köchling, P., Hrsg., WEKA-Fachverlag: Augsburg, Loseblatt-Ausgabe, Mai 1996, Kapitel 8/4.2.5.1
- [27] K. T. von der Trenk, J. Ruf, H. Jaroni, Orientierungswerte für umweltrelevante Schadstoffe in Rüstungsaltslasten, Kapitel II-2.6, 8.2, In: Handbuch Umweltchemikalien. Stoffdaten, Prüfverfahren, Vorschriften, Rippen, G., Hrsg., 3. Auflage., ecomed, Landsberg/Lech **1990ff**
- [28] Allgemeine Verwaltungsvorschrift über die Einstufung wassergefährdender Stoffe in Wassergefährdungsklassen (VwVwS) vom 18. April 1996, Anhang
- [29] W. J. Wujcik, W. L. Lowe, P. J. Marks, W. Sisk, Granular Activated Carbon Pilot Treatment Studies for Explosives Removal from Contaminated Groundwater, *Environ. Prog.* **1992**, 11(3), 178-189
- [30] W. D. Burrows, Tertiary Treatment of Effluent From Holston AAP Industrial Liquid Waste Treatment Facility I Batch Carbon Adsorption Studies: TNT, RDX, HMX, TAX, And SEX, *Technical Report* 8207, **1982**, Order No. AD-A121244
- [31] W. D. Burrows, Tertiary Treatment of Effluent from Holston AAP (Army Ammunition Plant) Industrial Liquid Waste Treatment, RDX, HMX, TAX, and SEX; *Report*, USAMBRDL-TR-8306, **1983**, Order No AD-A137672
- [32] W. D. Burrows, R. H. Chyrek, C. I. Noss, M. S. Small, E. A. Kobylinski, Treatment for removal of munition chemicals from Army industrial wastewater, *Toxic Hazard. Wastes*, Proc. Mid-Atl. Ind. Waste Conf., 16th, **1984**, 331-342
- [33] V. Marinovic, M. Mitrovic, V. Keckarevic, Adsorption of Trinitrotoluene on Activated Carbon under Equilibrium Conditions, *Naucno-Teh. PreGleichung* **1991**, 41(3), 29-33
- [34] J. Haberman, Charcoal regeneration. Part IV. Competitive Adsorption of TNT and RDX, *Report*, **1983**, ARLCD-TR-83031, SBI-AD-E401033, Order No. AD-A130002, 37pp Avail NTIS, From: Gov.Rep.Announce Index (U.S.), 83(21),5227
- [35] S. Cao, D. Xie, H. Long, Activated Charchoal Adsorption Treatment of Nitro-aromatic Wastewater, *Huanjing Baohy* (Beijing) **1985**, (2), 19-20
- [36] J. B. F. Loyd, Adsorption Characteristics of Organic Explosives Compounds, *J. Chromatogr.* **1985**, 328, 145-154

- 
- [37] S. V. Gomez, F. J. Beltran, S. A. Duran, Adsorption of p-Nitrophenol from Aqueous Solution on Activated Carbon, *Chem.Eng.Technol.* **1992**, 15(2), 124-130
- [38] K. K. Jain, Laboratory study on feasibility of munitions wastewater treatment by adsorption-oxidation, General Electric, Re-entry & Environmental Systems Division, Philadelphia Pennsylvania, (AD A020743) DAAG53-75-C0273, **1976**
- [39] K. K. Jain, A. J. Bryce, Feasibility of munitions wastewater treatment by adsorption-oxidation, In: Carbon adsorption handbook, P. N. Cheremisinoff, F. Ellerbusch, Hrsg.: Ann Arbor Sci.: Ann Arbor, Mich. **1978**, 661-686
- [40] J. M. Szachta, Analysis of carbon versus resin, Chemical Systems Laboratory Aberdeen Proving Ground, Maryland, Technical report ARCSL-TR-78013 AD-A 053863 **1978**
- [41] T. C. Castorina, J. Haberman, J. Sharma, Charcoal regeneration, Part I., Mechanism of 2,4,6-Trinitrotoluol adsorption, US Army Armament Research and Development Command, Large Caliber Weapons Systems Laboratory, Dover NJ, Technical report ARLCD-TR-77065, AD-E400 023 (AD-A048757), **1977**
- [42] T. C. Castorina, J. Haberman, J. Sharma, Mechanism of 2,4,6-Trinitrotoluol adsorption on activated charcoal, Mod. Technol. Treib- Explosivst. (Int. Jahrestag. - Inst. Chem. Treib.- Explosivst.) **1978**, 413-432
- [43] R. M. Dennis, W. J. Wujcik, W. L. Lowe, P. J. Marks, Task order 7, Use of activated carbon for treatment of explosive-contaminated groundwater at the Milan Army Ammunition Plant (MAAP), Roy F. Weston Inc., West Chester, Pennsylvania, Final report CETHA-TE-CR-90041 (AD-A235 590) **1990**
- [44] P. C. Ho, C. S. Daw, Adsorption and Desorption of dinitrotoluene on activated carbon, *Environ. Sci. Technol.* **1988**, 22, 919-924
- [45] G. Hörner, W. Menke, Aufbereitung von Grund- und Sickerwässern bei der Altlastensanierung, *wlb Wasser, Luft und Boden* **1992**, Heft 1-2, 76-80
- [46] R. Winterberg, R. Dillert, H. Stoffers und D. Bahnemann, Treatment of nitroaromatic compounds in water by a combined microbiological and photochemical process, 10th Int. Biodeterioration Biodegradation Symp., Hamburg 15.-18. Sept. **1996**
- [47] T. Fernando, J. A. Bumpus, S. D. Aust, Biodegradation of TNT (2,4,6-Trinitrotoluene) by *Phanerochaete chrysosporium*, *Appl. Environ. Microbiol.* **1990**, 56, 1666-71
- [48] T. Fernando, S. D. Aust, Biological Decontamination of Water Contaminated with Explosives by *Phanerochaete chrysosporium*, Gas, Oil, Coal, *Environ. Biotechnol.* 3, [Pap.IGT's

- Int.Symp.] **1990** (3rd, Meeting Date), 193-206; Edited by: Akin, Cavit; Smith Jared. IGT: Chicago
- [49] T. Fernando, S. D. Aust, Biodegradation of Munition Waste, TNT (2,4,6-Trinitrotoluene), and RDX (Hexahydro- 1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine) by *Phanerochaete chrysosporium*, *ACS Symp.Ser.* **1991**, 468 (Emerging Technol.Hazard.Waste Manage.2), 214-232
- [50] J. K. Spiker, D. L. Crawford, R. L. Crawford, Influence of 2,4,6-Trinitrotoluene (TNT) Concentration on the Degradation of TNT in Explosive Contaminated Soils, *Appl. Environ. Microbiol.* **1992**, 58, 3199-3202
- [51] C. A. Lebron, L. A. Karr, T. Fernando, S. D. Aust, Biodegradation of 2,4,6-Trinitrotoluene by white rot fungus, *U.S.*; US 5085998 **1992**, 7pp
- [52] S. Y. Selivanovskaya, T. A. Gorkunova, R. P. Naumova, Effect of Clay on Aerobic Bacterial Degradation of Trinitrotoluene, *Khim. Tekhnol. Vody* **1987**, 9, 23-25
- [53] P. Kanekar, S. H. Godbole, Microbial Degradation of Trinitrotoluene (TNT), *Ind. J. Environ. Health* **1984**, 26, 89-101
- [54] D. Zhou, D. Shao, J. Hu, Microflora in a TNT Oxidation Pond and their Ability for 2,4,6-Trinitrotoluol Degradation, *Huanjing Kexue* **1987**, 8, 49-53
- [55] C. F. Kulpa, Jr., P. M. Charlebois, C. D. Montemagno, Biodegradation of 2,4,6-Trinitrotoluene (TNT) by a Mikrobiol Consortium, *Proc. Annu. Meet.-Air Waste Manage. Assoc.* **1991**, 84th (Vol.11), Paper 91/17.1; 11pp
- [56] B. A. Bell, W. D. Burrows, Removal and Degradation of TNT in a Semicontinuous Activated Sludge System *Hazard. Ind. Waste* **1989**, 21st, 344-356
- [57] R. J. Spangford, J. C. Spain, S. F. Nishino, F. Shirley, Biodegradation of 2,4-Dinitrotoluene by a *Pseudomonas* sp., *Appl. Environ. Microbiol.* **1991**, 57, 3200-3205
- [58] H. T. Bausum, W. R. Mitchell, M. A. Major, Biodegradation of 2,4- and 2,6-Dinitrotoluene by Freshwater Microorganisms, *J. Environ. Sci. Health* 1992, A 27, 663-695
- [59] H. T. Bausum, W. R. Mitchell, M. A. Major, Biodegradation of 2,4- and 2,6-Dinitrotoluene by Freshwater Microorganisms; Report USABRD-L-TR-9103 1992, Order No AD-A239098
- [60] W. R. Mitchell, E. P. Burrows, Nitroreduction of 2,4-Dinitrotoluene in Vitro By Cytochrome P-450 Induced H4IIE Cells, *Chemosphere* **1995**, 31, 2767-2777
- [61] T. Gorontzky, J. Küver, K.-H. Blotvogel, Microbiol Transformation of Nitroaromatic Compounds under Anaerobic Conditions, *J. Gen. Microbiol.* **1993**, 139, 1331-1336
- [62] J. Zeyer, Abbau aromatischer Nitroverbindungen, *gwf Wasser, Abwasser* **1988**, 129, 79-80

- 
- [63] W. H. Glaze, J.-W. Kang, D. H. Chapin, The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogenperoxide and ultraviolet radiation, *Ozone: Science and engineering* **1987**, 9, 335-352
- [64] O. Legrini, E. Oliveros, A. M. Braun, Photochemical Processes for Water Treatment, *Chem. Rev.* **1993**, 93, 671-698
- [65] Solarchem. Environmental Systems, *The UV/Oxidation Handbook*, Solarchem. Environmental Systems, **1994**
- [66] M. Roth, J. M. Jr. Murphy, Evaluation of the Ultraviolet-Ozone and Ultraviolet-Oxidant Treatment of Pink Water, *Report EPA/600/2-79/129* **1979**, Order No. AD-A137672
- [67] C. von Sonntag, Chemische Grundlagen der Oxidationsverfahren und neuere Erkenntnisse bei der Bildung von Zwischenprodukten, 2. Fachtagung Naßoxidative Abwasserbehandlung, Clausthal-Zellerfeld 4./5. Sept. 1995, Tagungsband [CUTEC-Schriftenreihe 20], A. Vogelpohl (Hrsg.), Clausthal-Zellerfeld **1995**
- [68] Lehrbuch der anorganischen Chemie, Holleman-Wiberg, Begr. von A. F. Holleman, Fortgef. von Egon Wiberg, 91.-100., verb. u. stark erw. Aufl., von Nils Wiberg, Berlin, New York, de Gryter, **1985**
- [69] J. Hoigné, H. Bader, The Role of Hydroxyl Radical Reactions in Ozonation Processes in Aqueous Solutions, *Water Res.* **1976**, 10, 377-386
- [70] J. Staehelin, J. Hoigné, Mechanism and Kinetics of Decomposition of Ozone in Water in the Presence of Organic Solutes, *Vom Wasser* **1983**, 61, 337-348
- [71] J. Staehelin, J. Hoigné, Decomposition of Ozone in the Presence of Organic Solutes Acting as Promoters of Radical Chain Reactions, *Environ. Sci. Technol.* **1985**, 19, 1206-1213
- [72] Nach Angaben der Firma Heraeus Noblelight GmbH
- [73] D. Weichgrebe, A. Vogelpohl, Strategie zur Auswahl geeigneter Oxidationsverfahren, 2. Fachtagung Naßoxidative Abwasserbehandlung, Clausthal-Zellerfeld 4./5. Sept. 1995, Tagungsband [CUTEC-Schriftenreihe 20], A. Vogelpohl (Hrsg.), Clausthal-Zellerfeld **1995**
- [74] D. Blankenfeld, Ozonerzeugung, Fachtagung Naßoxidative Abwasserbehandlung, Clausthal-Zellerfeld 8./9. Juni. 1993, Tagungsband [CUTEC-Schriftenreihe 8], A. Vogelpohl (Hrsg.), Clausthal-Zellerfeld **1993**
- [75] W. Maier, T. Hartl, Erfahrungen bei der Textilabwasserbehandlung mit Ozon, 2. Fachtagung Naßoxidative Abwasserbehandlung, Clausthal-Zellerfeld 4./5. Sept. 1995, Tagungsband [CUTEC-Schriftenreihe 20], A. Vogelpohl (Hrsg.), Clausthal-Zellerfeld **1995**

- 
- [76] S. Imamura, H. Umena, N. Kawabata, M. Teramoto, Ozonation of Organic Compounds in Alkaline Aqueous Media, *Cand. Chem. Eng.* **1982**, 60, 853-858
- [77] E. Gilbert, F. Bauer, Chemisch-biologisch oxidative Behandlung von Sondermüll-sickerwasser, *Kernforschungszentrum Karlsruhe* **1986**, zitiert aus [78]
- [78] K.-E. Köppke, G. von Hagel, Überlegungen zur oxidativen Abwasserbehandlung mit Wasserstoffperoxid, *gwf Wasser Abwasser* **1991**, 132, 313-317
- [79] G. R. Peyton, F. Y. Huang, J. L. Burleson, W. H. Glaze, Destruction of Pollutants in Water with Ozone in Combination with Ultraviolet Radiation, 1. General Principles and Oxidation of Tetrachloroethylene, *Environ. Sci. Technol.* **1982**, 16, 448-453
- [80] C. C. Andrews, J. L. Osmon, The effect of UV-light on TNT in aqueous solutions, Weapons Quality Engineering Center, Naval Weapons Support Center, Crane Indiana, WQEC/C-75-197 (AD B 008175) **1975**
- [81] C. C. Andrews, J. L. Osmon, The effect of UV-light on TNT and other explosives in aqueous solutions, Weapons Quality Engineering Center, Naval Weapons Support Center, Crane Indiana, WQEC/C-77-332 (AD A 036132) **1977**
- [82] C. C. Andrews, Photooxidative Treatment of TNT Contaminated Wastewaters, *Report WQEC/C-80-137* (AD A 084684) **1977**
- [83] C. I. Noss, R. H. Chyrek, Tertiary Treatment of Effluent from Holston AAP (Army Ammunition Plant) industrial Liquid Waste Treatment Facility, 4. Ultraviolet Radiation and Hydrogen Peroxide Studies: TNT, RDX, HMX, TAX and SEX, *Report USAMBRDL-TR-8308* (AD A 141135) **1984**
- [84] U. Siebers, Lichtinduzierter Abbau von 2,4,6-Trinitrotoluol und anderen Nitroaromaten mit Wasserstoffperoxid, Dissertation Technische Universität Braunschweig **1996**
- [85] U. Siebers, R. Dillert, Photochemischer Abbau von Trinitrotoluol und Trinitrobenzol, Tagungsband der 2. Fachtagung „Nassoxidative Abwasserbehandlung“, CUTEC-Schriftenreihe 20, A.Vogelpohl, Hrsg., Clausthal-Zellerfeld **1995**
- [86] A. Renwranz, R. Dillert, S. Witten, H. Stoffers, R. Winterberg, Behandlung von Standortwässern einer Rüstungsalast, Tagungsband der 2. Fachtagung „Nassoxidative Abwasserbehandlung“, CUTEC-Schriftenreihe 20, A.Vogelpohl Hrsg., Clausthal-Zellerfeld **1995**
- [87] M. S. Morgan, P. F. Van Trieste, S. M. Garlick, M. J. Mahon, A. L. Smith, Ultraviolet Molar Absorptivities of Aqueous Hydrogen Peroxide and Hydroperoxylion, *Analytica Chimica Acta* **1988**, 215, 325-329

- 
- [88] G. R. Peyton, O. J. Bell, E. Girin, M. H. Lefaivre, Reduction Destruction of Water Contaminants during Treatment with Hydroxyl Radical Processes, *Environ. Sci. Technol.* **1995**, 29, 1710-1712
- [89] P. C. Ho, Degradation Mechanism of 2,4-Dinitrotoluene in Aqueous Solution (Photooxidative Studies), *Report AMXTH-TE-TR-85001* **1984**, Order No. AD-A150956 /1/GAR, 50pp
- [90] P. C. Ho, Photooxidation of 2,4-Dinitrotoluene in Aqueous Solution in the Presence of Hydrogenperoxide, *Environ. Sci. Technol.* **1986**, 20(3), 260-267
- [91] E. Lipczynska-Kochany, Degradation of Nitrobenzene and Nitrophenols By Means of Advanced Oxidation Processes in a Homogeneous Phase: Photolysis in the Presence of Hydrogen Peroxide versus the Fenton Reaction, *Chemosphere* **1992**, 24, 1369-1380
- [92] E. Lipczynska-Kochany, Degradation of Nitrobenzene and Nitrophenols in Homogeneous, Aqueous Solution, Direct Photolysis Versus Photolysis in the Presence of Hydrogen Peroxide and the Fenton Reagent, *Water Pollut. Res. J. Canada* **1992**, 27, 97-122
- [93] E. Lipczynska-Kochany, Degradation of Aromatic Pollutants by Means of the Advanced Oxidation Processes in a Homogeneous Phase: Photolysis in the Presence of Hydrogen Peroxide versus the Fenton Reaction, *Chem. Oxid.* **1994**, 3, 12-27
- [94] S. Guittonneau, J. de Laat, M. Dore, J. P. Duguet, C. Bonnel, Etude Comparative De La Degradation de Quelques Molecules Aromatiques Simples En Solution Aqueuse Par Photolyse UV Et Par Photolyse Du Peroxide D'Hydrogene, Comparative Study of the Photodegradation of Aromatic Compounds in Water by UV and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> / UV, *Environ. Technol. Lett.* **1988**, 9, 1115-1128
- [95] D. F. Bishop, G. Stern, M. Fleischman, L. S. Marschall, Hydrogen Peroxide Catalytic Oxidation of Refractory Organics in Municipal Waste Waters, *Industrial and Engineering Chemistry, Process Design and Development* **1968**, 7, 110-117
- [96] N. R. Mohanty, I. W. Wie, Oxidation of 2,4-Dinitrotoluene Using Fenton's Reagent: Reaction Mechanisms and Their Practical Applications, *Hazardous Waste & Hazardous Materials* **1993**, 10, 171-183
- [97] R. N. Sylva, The Hydrolysis of Iron(III), *Rev. Pure and Appl. Chem.* **1972**, 22, 115-132
- [98] R. G. Zepp, B. C. Faust, J. Hoigné, Hydroxyl Radical Formation in Aqueous Reaction (pH 3-8) of Iron(II) with Hydrogen Peroxide: The Photo-Fenton Reaction, *Environ. Sci. Technol.* **1992**, 26, 313-319
- [99] E. Lipczynska-Kochany, Novel Method for a Photocatalytic degradation of 4-Nitrophenol in Homogeneous Aqueous Solution, *Environ. Technol.* **1991**, 12, 87-92



- 
- [100] B. C. Faust, R. G. Zepp, Photochemistry of Aqueous Iron(III)-Polycarboxylate Complexes: Roles in the Chemistry of Atmospheric and Surface Waters, *Environ. Sci. Technol.* **1993**, 27, 2517-2522
- [101] A. Safrazar-deh-Amiri, J. R. Bolton, S.R. Carter, Ferrioxalate-mediated solar degradation of organic contaminants in water, *Solar Energy* **1996**, 56, 5, 439-443
- [102] J. H. Baxendale, J. Magee, The Photochemical Oxidation of Benzene in Aqueous Solution by Ferric Ion, *Trans. Faraday Soc.* **1955**, 51, 205-313
- [103] R. P. S. Suri, J. Liu, D. W. Hand, J. C. Crittenden, D. L. Perram, M. E. Mullins, Heterogeneous Photocatalytic Oxidation of Hazardous Organic Contaminants in Water, *Water Environ. Res.* **1993**, 65, 665-673
- [104] J. R. Bolton, Photodegradation of Pollutants in Wastewaters, *EPA Newsletter* **1991**, 43, 40-45
- [105] R. W. Matthews, Photocatalytic Oxidation of Organic Contaminants in Water: An Aid to Environmental Preservation, *Pure & Appl. Chem.* **1992**, 64, 1285-1290
- [106] D. C. Schmelling, K. A. Gray, Feasibility of Photocatalytic Degradation of TNT as a Single or Integrated Treatment Process, In: *Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air [Trace Metals in the Environment]*, D. F. Ollis and H. Al-Ekabi, eds, Elsevier, Amsterdam **1993**, 625-631
- [107] D. C. Schmelling, K. A. Gray, Photocatalytic Transformation and Mineralization of 2,4,6-Trinitrotoluene (TNT) in TiO<sub>2</sub> Slurries, *Wat. Res.* **1995**, 29, 2651-2662
- [108] Z. Wang, C. Kotal, Photocatalytic Mineralization of 2,4,6-Trinitrotoluene in Aqueous Suspensions of Titanium Dioxide, *Chemosphere* **1995**, 30, 1125-1136
- [109] M. R. Prairie, B. M. Stange, P. J. Rodacy, P. K. Leslie, M. Huang, A. K. Datye, Applications of Photocatalysis to Actual Waste: Explosive Degradation and Silver Recovery, *First International Conference on Advanced Oxidation Technologies for Water and Air Remediation, Abstracts*, London Convention Centre and the Radisson Hotel, London, Ontario, Canada, June 25 - 30, **1994**
- [110] R. Dillert, M. Brandt, I. Fornefeldt, U. Siebers, D. W. Bahnemann, Photocatalytic Degradation of Trinitrotoluene and Other Nitroaromatic Compounds, *Chemosphere* **1995**, 30, 2333-2341
- [111] F. Mahdavi, T. C. Bruton, Y. Li, Photoinduced Reduction of Nitro Compounds on Semiconductor Particles, *J. Org. Chem.*, **1993**, 58, 744-746
- [112] R. W. Matthews, Carbon Dioxide Formation from Organic Solutes in Aqueous Suspensions of Ultraviolet Irradiated TiO<sub>2</sub>, Effect of Solute Concentration, *Aust. J. Chem.* **1987**, 10, 53-76

- 
- [113] R. W. Matthews, Kinetics of Photooxidation of Organic Solutes over Titanium Dioxide, *J. Catal.* **1988**, *111*, 264-272
- [114] R. W. Matthews, Purification of Water with Near-U.V. Illuminated Suspensions of Titanium Dioxide, *Wat. Res.* **1990**, *24*, 653-660
- [115] J. C. D. Olivera, C. Guillard, C. Maillard, P. Pichat, Photocatalytic Destruction of Hazardous Chlorine- or Nitrogen-Containing Aromatics in Water, *J. Environ. Sci. Health, Part A* **1993**, *A28*, 941-962
- [116] C. Minero, E. Pelizzetti, P. Piccinini, M. Vincenti, Photocatalyzed Transformation of Nitrobenzene on TiO<sub>2</sub> and ZnO, *Chemosphere* **1994**, 1229-1244
- [117] V. Augugliaro, L. Palmisano, M. Schiavello, A. Sclafani, L. Marchese, G. Martra, F. Miano, Photocatalytic Degradation of Nitrophenols in Aqueous Titanium Dioxide Dispersion, *Appl. Catal.* **1991**, *69*, 323-340
- [118] C. A. Parker, C. G. Hatchard, Photodecomposition of Complex Oxalates. Some Preliminary Experiments by Flash Photolysis, *J. Phys. Chem.* **1959**, *63*, 22-26
- [119] R. L. Pecsok, J. Sandera, The Gluconate Complexes, II. The Ferric-Gluconate System, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 1489-1494
- [120] Y. Zuo, J. Hoigné, Formation of Hydrogen Peroxide and Depletion of Oxalic Acid in Atmospheric Water by Photolysis of Iron(III)-Oxalato Complexes, *Environ. Sci. Technol.* **1992**, *26*, 1014-1022
- [121] R. Neiger, P. Neuschul, Über photochemische Reaktionen der Eisengluconate, *Z. physik. Chem. A* **1936**, *177*, 355-364
- [122] V. Balzani, V. Carassiti, In: Photochemistry of Coordination Compounds, Academic Press, London, New York, **1970**
- [123] G. D. Cooper, B. A. DeGraf, On the Photochemistry of the Ferrioxalate System, *J. Phys. Chem.* **1971**, *75*, 2897-2902
- [124] L. Nagy, K. Burger, J. Kürti, M. A. Mostafa, L. Korecz, I. Kiricsi, Iron(III) Complexes of Sugar-type Ligands, *Inorg. Chim. Acta* **1986**, *124*, 55-59
- [125] L. Nagy, H. Ohtaki, T. Yamaguchi, M. Nomura, EXAFS Study Iron(III) Complexes of Sugar-type Ligands, *Inorg. Chim. Acta* **1989**, *159*, 201-207
- [126] I. Zay, F. Gaizer, K. Burger, Iron(III) Complex Formation Equilibria of Sugar Type Ligands, *Inorg. Chim. Acta* **1983**, *80*, L9-L10

- 
- [127] H. J. Benkelberg, P. Warneck, Photodecomposition of Fe(III)-hydroxo- and sulfato-complexes in aqueous solution: Wavelength dependence of  $\text{OH}^-$  and  $\text{SO}_4^{4-}$  quantum yields, *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 5214-5221
- [128] B. C. Faust, J. Hoigné, Photolysis of Fe(III)-Hydroxy Complexes as Sources of  $\bullet\text{OH}$  Radicals in Clouds, Fog and Rain, *Atmos. Environ.* **1990**, 24A, 79-89
- [129] C. M. Flynn, Jr., Hydrolysis of Inorganic Iron(III) Salts, *Chem. Rev.* **1984**, 84, 31
- [130] C. H. Langford, J. H. Carey, The Charge Transfer Photochemistry of the Hexaaquoiron(III) Ion, The Hexachloropentaaquoiron(III) Ion, and The Dihydroxyo Dimer Explored with tert-Butyl Alcohol Scavenging, *Can. J. Chem.* **1975**, 53, 2430
- [131] H. Kawaguchi, A. Inagaki, Photochemical Generation Rates of Hydroxyl Radical in Aqueous Solutions Containing Fe(III)-Hydroxy Complex, *Chemosphere* **1993**, 27, 2381-2387
- [132] H. Kawaguchi, A. Inagaki, Kinetics of Ferric Ion Promoted Photodecomposition of 2-Chlorphenol, *Chemosphere* **1994**, 28, 57-62
- [133] R. J. Knight, R. N. Sylva, Spectrophotometric investigation of iron (III) hydrolysis in light and heavy water at 25 °C, *Inorg. Nucl. Chem.* **1975**, 37, 779-783
- [134] R. A. Larson, M. B. Schlauch, K. A. Marley, Ferric Ion Promoted Photodecomposition of Triazines, *J. Agric. Food Chem.* **1991**, 39, 2057-2062
- [135] B. H. J. Bielski, D. E. Cabelli, R. L. Arudi, A. B. Ross, Reactivity of  $\text{HO}_2/\text{O}_2^-$  radicals in aqueous solution, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1985**, 14, 1041-1000
- [136] H. J. H. Fenton, Oxidation of tartaric acid in presence of iron, *Chem. Soc.* **1894**, 65, 899-910
- [137] C. Walling, Fenton's Reagent Revisited, *Acc. Chem. Res.* **1975**, 8, 125-131
- [138] D. L. Ingles, Studies of Oxidation by Fenton's Reagent using Redox Titration: V. Effect of Complex Formation on Reaction Mechanism, *Aust. J. Chem.* **1973**, 26, 1021-1029
- [139] C. Maillard, C. Guillard, P. Pichat, Comparative Effects of the  $\text{TiO}_2$ -UV,  $\text{H}_2\text{O}_2$ -UV,  $\text{H}_2\text{O}_2$ - $\text{Fe}^{2+}$  Systems on the Disappearance Rate of Benzamide and 4-Hydroxybenzamide in Water, *Chemosphere* **1992**, 24, 1085-1094
- [140] J. J. Pignatello, Dark and Photoassisted  $\text{Fe}^{3+}$ -Catalyzed Degradation of Chlorophenoxy Herbicides by Hydrogen Peroxide, *Environ. Sci. Technol.* **1992**, 26, 944-951
- [141] W. Feuerstein, E. Gilbert, S. H. Eberle, Modellversuche zur Oxidation aromatischer Verbindungen mittels Wasserstoffperoxid in der Abwasserbehandlung, *Vom Wasser* **1981**, 56, 35-54

- 
- [142] R. Venkatadri, R. W. Peters, Chemical Oxidation Technologies: Ultraviolet Light / Hydrogen Peroxide, Fenton's Reagent, and Titanium Dioxide Assisted Photocatalysis, *Hazard. Waste & Hazard. Mat.* **1993**, 10(2), 107-149
- [143] W. G. Barb, J. H. Baxendale, P. George, K. R. Hargrave, Reactions of Ferrous and Ferric Ions with Hydrogen Peroxide, Part II. - The Ferric Ion Reaction, *Trans. Faraday Soc.* **1951**, 47, 591-616
- [144] K. Baehr, R. Dillert: unveröffentlichte Ergebnisse, TU Braunschweig
- [145] Z. M. Li, S. D. Comfort, P. J. Shea, Destruction of 2,4,6-trinitrotoluene by Fenton oxidation, *J. Environ. Qual.* **1997**, 26, 480-487
- [146] C. G. Hatchard, C. A. Parker, A new sensitive chemical actinometer. II. Potassium ferrioxalate as a standard chemical actinometer, *Proc. Roy. Soc. London, Ser. A*, **1956**, 235, 518-536
- [147] G. D. Cooper, B. A. DeGraf, On the Photochemistry of the Ferrioxalate System, *J. Phys. Chem.* **1972**, 76, 2618-2625
- [148] H. A. Schwarz, R. W. Dodson, Reduction Potentials of  $\text{CO}_2^-$  and the Alcohol Radicals, *J. Phys. Chem.* **1989**, 93, 409-414
- [149] P. L. Huston, J. J. Pignatello, Reduction of Perchloroalkanes by Ferrioxalato-Generated Carboxylate Radical Preceding Mineralization by the Photo-Fenton Reaction, *Environ. Sci. Technol.* **1996**, 30, 3457-3463
- [150] R. E. Shepherd, Y. Isaacson, L. Chensny, S. Zhang, R. Kortes, K. John, Lactobionic and Gluconic Acid Complexes of  $\text{Fe}^{\text{II}}$  and  $\text{Fe}^{\text{III}}$ ; Control of Oxidation Pathways by an Organ Transplantation Preservant, *Journal of Inorganic Biochemistry* **1993**, 49, 23-48
- [151] K. Kuma, S. Nakbayashi, K. Matsunaga, Photoreduction of  $\text{Fe}(\text{III})$  by Hydroxycarboxylic acids in Seawater, *Wat. Res.* **1995**, 29, 1559-1569
- [152] J. L. Weeks, J. Rabani, The pulse radiolysis of deaerated aqueous carbonate solutions, *J. Phys. Chem.* **1966**, 70, 2100-2106
- [153] J. H. Baxendale, J. A. Wilson, The Photolysis of Hydrogen Peroxide at High Light Intensities, *Trans. Faraday Soc.* **1957**, 53, 344-356
- [154] A. Tain, Transformations and Chemical Equilibrium of Water and Solutions of Hydrogen Peroxide exposed to UV-light, *J. Chem. Soc.* **1915**, 108
- [155] C. Andrews, Photooxidative Treatment of TNT Contaminated Wastewaters, *Report WQEC/C-80-137* **1979**, Order-No. AD-A084684

- 
- [156] P. W. Atkins, *Quanten-Begriffe und Konzepte für Chemiker*, übersetzt von M. Bär und H. D. Hönig, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokyo, **1993**
- [157] N. J. Turro, *Molecular Photochemistry*, Benjamin Press, New York, **1966**
- [158] C. Krauz, O. Turek, Über die Zersetzung des Trinitrotoluol durch Einwirkung des Sonnenlichts, *Chemisches Zentralblatt* **1925** II, 375
- [159] E. Wichtert, H. Donat, Über die Zersetzung des Trinitrotoluol durch Einwirkung des Sonnenlichts, *Chemisches Zentralblatt* **1925** II, 702
- [160] D. Lodati, Einfluß des Sonnenlichts auf Trinitrotoluol, *Chemisches Zentralblatt* **1926** I, 1493
- [161] G. Schultz, K. C. Ganguly, Über die chemische Wirkung des Lichtes auf Polynitrotoluole, *Ber.*, **1925**, 58, 702-709
- [162] N. E. Burlinson, L. A. Kaplan, C. E. Adams, Photochemistry of TNT: Investigation of the Pink Water Problem, Naval Ordnance Laboratory, White Oak, Silver Spring, Maryland, *Report* NOL TR 73-172 (AD 769670) **1973**, zitiert nach [22]
- [163] N. E. Burlinson und D. J. Glover: Photochemistry of TNT and related nitrocompounds, Quarterly Progress Report 12, Explosive Chemistry Branch - Naval Surface Weapons Center, White Oak, Silver Spring, Maryland. **1977**, zitiert nach [22]
- [164] N. E. Burlinson und D. J. Glover: Photochemistry of TNT and related nitrocompounds. Quarterly Progress Report 13. Explosive Chemistry Branch - Naval Surface Weapons Center, White Oak, Silver Spring, Maryland. **1977**, zitiert nach [22]
- [165] N. E. Burlinson, M. E. Sitzman, D. J. Glover, L. A. Kaplan, Photochemistry of 2,4,6-Trinitrotoluol and related nitrocompounds, Part III, Explosive Chemistry Branch, Naval Surface Weapons Center, White Oak, Silver Spring, Maryland, *Report* NSWC/WOL/TR 78-198 **1979**
- [166] N. E. Burlinson, M. E. Sitzman, L. A. Kaplan, E. Kayser, Photochemical Generation of the 2,4,6-Trinitrobenzyl Anion, *J. Org. Chem.* **1979**, 44, 3695-3698
- [167] N. E. Burlinson: Fate of TNT in an aquatic environment: Photodecomposition vs. biotransformation, Naval Surface Weapons Center, White Oak, Silver Spring, Maryland, *Report* NSWC 79-445. **1980**, zitiert nach [22]
- [168] L. A. Kaplan, N. E. Burlinson, M. E. Sitzmann, Photochemistry of TNT: Investigation of the Pink Water Problem, Part II, Explosive Chemistry Branch, Naval Surface Weapons Center, White Oak, Silver Spring, Maryland, *Report* NSWC/WOL/TR 75-152 **1975**
- [169] M. S. Simmons, R. G. Zepp, Influence of Humic Substances on Photolysis of Nitroaromatic Compounds in Aqueous System, *Wat. Res.* **1986**, 20, 899-904

- 
- [170] A. Alif, P. Boule, J. Lemaire, Comportement Photochimique Du Nitro-4 Phenol En Solution Aqueuse, *Chemosphere* **1987**, 16(19-12), 2213-2223
- [171] A. Alif, P. Boule, J. Lemaire, Photochemistry and Environment XII: Phototransformation of 3-Nitrophenol in Aqueous Solution, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **1990**, 50, 331-342
- [172] A. Alif, J.-F. Pilichowski, P. Boule, Photochemistry and Environment XIII: Phototransformation of 2-Nitrophenol in aqueous solution, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **1991**, 59, 209-219
- [173] A. Alif, P. Boule, Photochemistry and Environment Part XIV. Phototransformation of Nitrophenols Induced by Exication of Nitrite and Nitrate Ions, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **1991**, 59, 357-367
- [174] E. Bamberger, Ueber die Selbstzersetzung des Nitrosobenzols, *Ber.* **1902**, 35, 1606-1614
- [175] F. A. Lucy, P. A. Leighton, The Photoisomerization of the o-Nitrobenzaldehydes, II. Mathematical Treatment, *J. Chem. Phys.* **1934**, 2, 760-766
- [176] P. A. Leighton, F. A. Lucy, The Photoisomerization of the o-Nitrobenzaldehyde, I. Photochemical Results, *J. Chem. Phys.* **1934**, 12, 756-759
- [177] S. H. Hastings, F. A. Matsen, The Photodecomposition of Nitrobenzene, *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, 70, 3514-3515
- [178] S. Hashimoto, J. Sunamoto, H. Fujii, K. Kano, Photochemical Reduction of Nitrobenzene and its Reduction Intermediates, III. The Photochemical Reduction of Nitrobenzene, *Bull. Chem. Soc. Japn.* **1968**, 41, 1249-1251
- [179] H. Loebl, G. Stein, J. Weiss, Chemical Actions of Ionising Radiations on Aqueous Solutions, Part V. Hydroxylation of Nitrobenzene by Free Radicals produced by X-Rays, *J. Chem. Soc.* **1950**, 2704-2709
- [180] P. B. Ayscough, F. P. Sargent, R. Wilson, Electron Spin Resonance Studies of Radical Anions, Part II. Aromatic Nitrocompounds, *J. Chem. Soc.* **1963**, 5418-5425
- [181] P. B. Ayscough, R. C. Sealy, D. E. Woods, Kinetics Electron Spin Resonance Studies on the Photolysis of Some Carbonyl, Nitroso, and Nitro Compounds, *J. Phys. Chem.* **1971**, 75(22), 3454-3461
- [182] G. A. Russels, E. J. Geels, F. J. Smentowski, K. Y. Chang, J. Reynolds, G. Kaupp, Electron-Transfer Processes, VII. Formation of Paramagnetic and Condensation Products from Nitrobenzene in Basic Solutions, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 3821-3828

- 
- [183] K. Maruyama, R. Tanikaga, R. Goto, The Appearance of Free Radicals during the Photodecomposition of Nitrobenzenes, *Bull. Chem. Soc. Japan*. **1964**, 37, 1893-1894
- [184] J. A. Baltrop, N. J. Bunce, Organic Photochemistry Part VIII, The Photochemical Reduction of Nitrocompounds, *J. Chem. Soc.* **1968**, 6, S.1467-1475
- [185] R. Hurley, A. C. Testa, Photochemical  $n \rightarrow \pi^*$  Excitation of Nitrobenzene, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, 88, S.4330-4332
- [186] R. Hurley, A. C. Testa, Nitrobenzene Photochemistry, II. Protonation in the Excited State, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, S.6917-6919
- [187] J. Malkin, Photophysical and photochemical properties of aromatic compounds. CRC Press: Boca Raton **1992**
- [188] P. C. Kearney, Q. Zeng, and J. M. Ruth, Oxidative pretreatment accelerates TNT metabolism in soils. *Chemosphere* **1983**, 12, 1583-1597
- [189] R. Dillert, I. Fornefett, U. Siebers, and D. Bahnemann: Photocatalytic degradation of trinitrotoluene: Influence of hydrogen peroxide. *J. Photochem. Photobiol A: Chem.* **1996**, 94, 231-236
- [190] M. Anbar, D. Meyerstein, P. Neta, The Reactivity of Aromatic Compounds Towards Hydroxyl Radicals, *J. Phys. Chem.* **1966**, 70, 2660-2662
- [191] Z. M. Li, P. J. Shea, S. D. Comfort, Nitrotoluene destruction by UV-catalyzed Fenton oxidation, *Chemosphere* **1998**, 36, 1849-1865
- [192] A. Schmidt, Werner Butte, Photocatalytic Degradation Of Reduction Products Of 2,4,6-Trinitrotoluol, *Chemosphere* **1999**, 38, 1293-1298
- [193] N. Getoff, F. Schwoerer, V. M. Marcovic, K. Sehested, S. O. Nielsen, Pulse Radiolysis of Oxalic Acid and Oxalates, *J. Phys. Chem.* **1971**, 75, 749-755
- [194] Q. G. Mulazzani, M. D'Angelantonio, M. Venturi, M. Z. Hoffman, M. A. J. Rodgers, Interaction of Formate and Oxalate Ions with Radiation-Generated Radicals in Aqueous Solution. Methylviologen as a Mechanistic Probe, *J. Phys. Chem.* **1986**, 90, 5347-5352
- [195] H. S. Isbell, H. L. Frush, E. W. Parks, Degradation of nonreducing carbohydrates by alkaline hydrogen peroxide and a ferrous salt, *Carbohydrate Research* **1976**, 51, C5-C9
- [196] H. S. Isbell, H. L. Frush, Superoxide-catalyzed reactions of carbohydrates, *Carbohydrate Research* **1977**, 59, C25-C31
- [197] L. Hough, P. Richardson, Chapter 23.: The Monosaccharides: Pentoses, Hexoses, Heptose and Higher Sugars, In Rodd's Chemistry of Carbon Compounds, 2. Ed., Ed. by S. Coffey, Volume 1, Aliphatic Compounds, Part F, 211- 212, Elsevier **1967**, Amsterdam

- 
- [198] C. L. Greenstock, Chapter 7: Radiation Chemistry of Amines, Nitro and Nitroso Compounds, In The Chemistry of Amino, Nitroso and Nitro Compounds and their Derivates, Part 1, Supplement F, Ed.: Patai, S., J. Wiley & Son 1982
- [199] V. Jagannadham, S. Steenken, One-Electron Reduction of Nitrobenzenes by a Hydroxyalkyl Radicals via Addition/Elimination. An Example of an Organic Inner-Sphere Electron-Transfer Reaction, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 6542-6551
- [200] M. Moet-Ner, P. Neta, Kinetics of Elektron Transfer from Nitroaromatic Radical Anions in Aqueous Solutions. Effects of Temperature and Steric Configuration, *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 4648-4650
- [201] K.-D. Asmus, A. Wigger, A. Henglein, Pulsradiolytische Untersuchung einiger Elementarprozesse der Nitrobenzolreduktion, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1966**, *70*, 862-868
- [202] P. Wardman, D. Clark, Oxygen Inhibition of Nitroreductase: Electron Transfer from Nitro Radical-Anions to Oxygen, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **1976**, *69*, 942-94
- [203] E. Gilbert, The Combination of Ozone/Hydrogen Peroxide for Reduction of Chloroacetic Acid, *Vom Wasser* **1991**, *77*, 263-275
- [204] S. L. Murov, *Handbook of Photochemistry*, Marcel Dekker, New York, **1973**, 119ff
- [205] J. F. Rabek, *Experimental Methods in Photochemistry and Photophysics*, Part 2, John Wiley & Sons, Chichester, **1882**, 936ff
- [206] M. Brandt, U. Siebers, R. Dillert: *unveröffentlichte Ergebnisse*, TU Braunschweig, **1994**
- [207] Nach Angaben der Firma Osram
- [208] Nach Angaben der Firma L.O.T. Oriel
- [209] H. G. O. Becker (Hrsg.), H. Böttcher, F. Dietz, D. Rehorek, G. Roewer, K. Schiller, H.-J. Timpe, *Einführung in die Photochemie*, 3. Auflage, Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, **1991**, 175ff
- [210] W. McPhee, L. Wagg und P. Martin, Advanced oxidation processes for the destruction of ordnance and propellant compounds using Rayox<sup>®</sup>. Proc. 3<sup>rd</sup> Int. Symp. Chemical Oxidation - Technology for the Nineties, Vanderbilt University, Nashville, Tennessee, Febr. 17-19, **1993**, Technomic Publ., Vol. 3
- [211] W. R. Haag, C. C. D. Yao, Rate Constants for Hydroxyl Radicals with Several Drinking Water Contaminants, *Environ. Sci. Technol.* **1992**, *26*, 944-951



- 
- [212] V. Nadtochenko, J. Kiwi, Dynamics of Light-Induced Excited State Quenching of Ferrioxalate Complexes by Peroxides, Fast Kinetic Events and Interaction with toxic Pollutants, *J. Photochem. Photobiol. A:Chem.* **1996**, 99, 145-153
- [213] S. E. Barrows, C. J. Cramer, D. G. Truhlar, M. S. Elovitz, E. J. Weber, Factors Controlling Regioselectivity in the Reduction of Polynitroaromatics in Aqueous Solution, *Environ. Sci. Technol.* **1996**, 30, 3028-3038
- [214] K. Kishore, P. N. Moorthy, K. N. Rao, *Radiat. Phys. Chem.* **1987**, 29, 309-313
- [215] J. Klausen, S. P. Tröber, S. B. Haderlein, R. P. Schwarzenbach, Reduction of Substituted Nitrobenzenes by Fe(II) in Aqueous Mineral Suspensions, *Environ. Sci. Technol.* **1995**, 29, 2396-2404
- [216] R. P. Schwarzenbach, R. Stierli, K. Lanz, J. Zeyer, Quinone and Iron Porphyrin Mediated Reduction of Nitroaromatic Compounds in Homogeneous Aqueous Solution, *Environ. Sci. Technol.* **1990**, 24, 1566-1574
- [217] Metelitsa, D. I., Mechanisms of the Hydroxylation of Aromatic Compounds, *Russ. Chem. Rev.* 1971, 40, 563-580
- [218] Moorehead, E.; Sutin, N., *Inorg. Chem.* **1966**, 5, 1806
- [219] Y. Zuo, Photochemistry of Iron(III)/Iron(II) Complexes in Atmospheric Liquid Phases and Its Environmental Significance – Formation of Hydrogen Peroxide and Oxidation of Oxalic Acid and Other Atmospheric Pollutants, Dissertation, Swiss Federal Institute of Technology Zürich, Zürich **1992**
- [220] J. H. Baxendale, N. K. Bridge, The Photoreduction of some Ferric Compounds in Aqueous Solution, *J. Phys. Chem.* **1955**, 59, 783-788
- [221] F. M. Dunnivant, R. P. Schwarzenbach, D. L. Macalady, Reduction of Substituted Nitrobenzenes in Aqueous Solutions Containing Natural Organic Matter, *Environ. Sci. Technol.* **1992**, 26, 2133-2141
- [222] S. Goldstein, G. Czapski, H. Cohen, D. Meyerstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 3903-3907
- [223] J. E. Packer, J. S. Mahood, V. O. Mora-Arellano, T. F. Slater, R. L. Willson, B. S. Wolfenden, Free Radicals and Singlet Oxygen Scavengers: Reaction of Peroxy-Radical with  $\beta$ -Carotene, Diphenyl Furan and 1,4-Diazobicyclo(2,2,2)-octane, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **1981**, 98, 901-906
- [224] L. Sillen, A. Martell (eds.), Stability Constants of Metal-Ions Complexes, Suppl. 1, Special Publication No. 25, The Chemical Society, London, **1971**, 246

- 
- [225] Ruff, O., *Ber.* 1898, *31*, 1573
- [226] R. O. C. Norman, G. K. Radda, *Proc. Chem. Soc.* **1962**, 138
- [227] X. Fang, X. Pan, A. Rahmann, H.-P. Schuchmann und C. von Sonntag: Reversibility in the reaction of cyclohexadienyl radicals with oxygen in aqueous solution. *Chem. Eur. J.* **1995**, *1*, 423-429
- [228] S. Goldstein, D. Meyerstein und G. Czapski: The Fenton reagents. *Free Radical Biol. Med.* **1993**, *15*, 435-445